吴平霄 编著

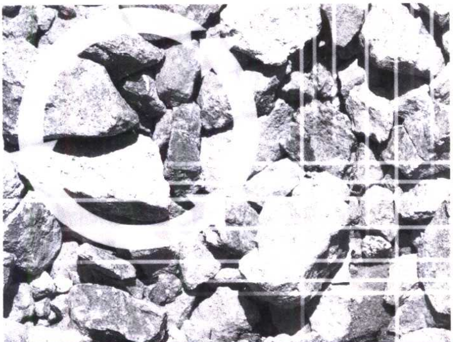
# 黏土矿物材料与环境修复



Chemical Industry Press

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心



黏土矿物材料与环境修复

ISBN 7-5025-5643-5

9 787502 556433 >

ISBN 7-5025-5643-5/X·482 定价：35.00元

销售分类建议：环境/环境保护技术

# 黏土矿物材料与环境修复

吴平霄　编著

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心
·北京·

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目（CIP）数据**

黏土矿物材料与环境修复/吴平霄编著. —北京：化学工业出版社，2004.8
ISBN 7-5025-5643-5

Ⅰ. 黏… Ⅱ. 吴… Ⅲ. ①黏土矿物-应用-水污染-污染防治②黏土矿物-应用-土壤污染-污染防治 Ⅳ. X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2004）第 061041 号

---

**黏土矿物材料与环境修复**
吴平霄　编著
责任编辑：管德存　曾照华
责任校对：陈　静　宋　玮
封面设计：蒋艳君
*
化学工业出版社
环境科学与工程出版中心 出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号　邮政编码 100029）
发行电话：(010) 64982530
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订
开本 850mm×1168mm　1/32　印张 13¼　字数 350 千字
2004 年 8 月第 1 版　　2004 年 8 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-5643-5/X・482
定　价：35.00 元

# 前　言

随着社会的发展，工业和生活废弃物的排放日益增多，造成土壤、水体和大气污染，严重影响着生态系统的安全。在解决人类所面临的各种环境问题的过程中，各类环境功能材料起着不可或缺的作用。大量的应用研究发现，黏土矿物材料具有环境污染净化、环境修复和环境替代（替代环境负荷大的材料）等功能。特别是近年来，黏土矿物材料在环境保护方面的应用越来越广泛，在污水处理、大气吸附、过滤脱色等方面的应用水平不断提高，在生态建材（如具有保温、隔热、吸音、调光等功能的建材）、杀菌、消毒剂等方面都有新的应用技术和产品。本书从黏土矿物材料的结构特征、性能、活化、改性出发，全面阐述黏土矿物材料在环境净化、环境修复、环境替代方面的制备、性能、改性与应用。

本书作者自 1995 年起师从中国科学院广州地球化学研究所张惠芬研究员，从事黏土矿物物理与矿物材料方面的研究工作。多年来在黏土矿物材料、环境材料与环境修复领域进行了一些深入的研究工作。本书是在作者主持的国家自然科学基金（40202007）、广东省自然科学基金（994161、000623、020938）和中国博士后科学基金（中博基［1999］10 号）等项目发表的有关专论、论文和专利基础上进行撰写的，总结了作者近年来在黏土矿物材料与环境修复方面的部分研究工作，也对黏土矿物材料方面的一些热点问题进行了综述。本书可作为研究生教学参考书使用，也可作为环境科学与工程研究人员和材料科学工作者的科研参考书。全书共分 18 章，在编写过程中，引用了一些参考文献的图、表及数据等，谨向相关作者表示感谢。

由于作者水平有限，编写时间紧，书中难免有错误和疏漏，欢迎有关读者批评指正。

**编　者**

2004 年 4 月

# 内 容 提 要

本书较系统介绍了黏土矿物材料及其在环境修复中的应用。内容包括：黏土矿物材料的晶体结构特征；热活化、酸活化过程中的微结构变化；有机/无机柱撑黏土矿物材料的制备与表征；黏土矿物层间域的界面特性及环境意义；有机黏土矿物材料对污染地下水的修复；黏土矿物材料治理赤潮污染；黏土矿物材料对肥料养分的控释作用；黏土矿物材料/重金属离子界面反应机制与专性吸附；有机/无机复合柱撑黏土矿物材料对毒害有机污染物的吸附特征；黏土矿物材料对放射性废物的处理处置；黏土矿物材料控制沙漠化修复技术；黏土矿物抗菌材料；噪声控制材料；纳米介孔复合光催化材料；黏土矿物材料在环境修复中的应用前景展望等内容。本书是在作者主持的国家自然科学基金（40202007）、广东省自然科学基金（994161、000623、020938）和中国博士后科学基金（中博基［1999］10号）等项目发表的有关专论、论文和专利基础上进行撰写的专著，具有较强的先进性与实用性。

本书可作为环境科学与工程专业技术人员、材料科学工作者及相关专业高年级本科生及研究生参考读物。

# 目 录

# 上 篇

## 黏土矿物材料理论、技术及谱学研究

# 1 绪 论

## 1.1 概述

人类应用黏土的历史源远流长，早在新石器时代就开始利用黏土作为烧制各种陶器和砖瓦的原料。而人们有意识地研究黏土则始于20世纪初。黏土（clay）一词来源于希腊文“$\gamma\lambda olos$”，意思是“黏物质”（glutinous substance）。黏土早在人们进行科学研究以前，就被各行各业的人们所利用，并使用了“黏土”这一名词。当然，那时人们只是凭经验去利用黏土的各种特性。在X射线衍射技术诞生以前，人们并不知道黏土的真实本质。黏土科学作为一门独立的科学，大约是在20世纪60～70年代开始形成。有人预测，21世纪人类将会迎来一个“新的石器时代”，人类对非金属矿产的需求将大大超过对金属矿产的需求。黏土矿物在人们的生产领域将会扮演越来越重要的角色。

黏土矿物广泛存在于各种地质体中，特殊的晶体结构赋予黏土矿物许多特性，例如脱水、复水性能，膨胀和收缩性能、可塑性能、离子交换性能等。黏土矿物的粒级又属胶体范围，高的比表面积和表面双电层结构使其具有胶体的特性。在本质上，黏土矿物属热力学不稳定系统。天然黏土矿物大都具有某种活性，这种活性正是其晶体结构和胶体性质的反映。

目前，除了继续利用现代谱学理论及技术研究黏土矿物的晶体结构，晶体化学特性及其成因、产状外，矿物学家的兴趣主要集中在研究黏土矿物的宏观表面物化性质，并活化黏土矿物。即通过人工改性，提高其表面活性、发现并扩展黏土矿物的工业应

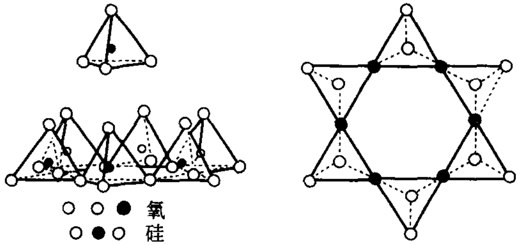
用范围。

## 1.2 层状硅酸盐

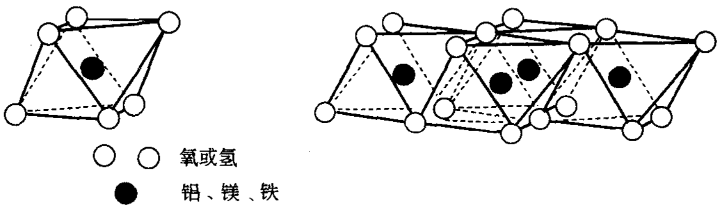
现代科学技术的发展，已证实黏土矿物是一些特殊的含水层状硅酸盐。这里说的“特殊”，主要指它的微粒质点（micro-particle）性，日本学者须藤俊男把黏土矿物比作生物学中的微生物，就是这个意思。既然黏土矿物属于层状硅酸盐，所以首先讨论层状硅酸盐。凡是硅氧四面体［$SiO_4$］分布在一个平面内，彼此以三个角顶相连组成向二维空间延展的网层骨架硅酸盐矿物，都属于层状结构硅酸盐。它的类型有多种，其中最主要的是由无数个角闪石型链在一个平面内彼此相连所形成的六方形层状骨架。硅酸盐矿物是由 $SiO_4^{4-}$ 离子团与金属阳离子相结合组成的。硅氧配位四面体（$SiO_4^{4-}$）（符号为 T）是硅酸盐矿物最稳定的基本结构单元。

### 1.2.1 四面体片

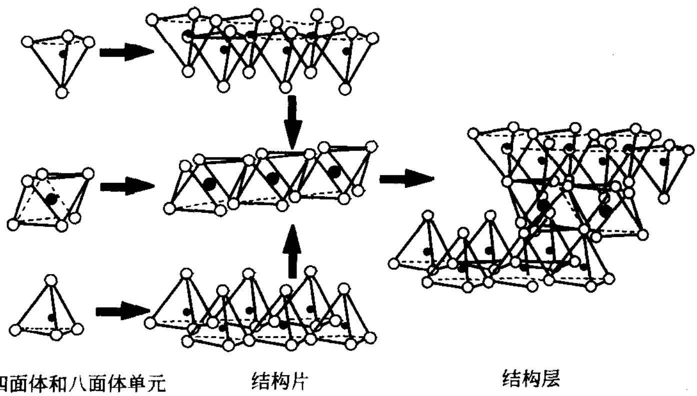
四面体片是由一个 Si（也可以由 Al，Fe），与四个氧紧密堆积所构成的四面体，按二维面呈六角网连接，无限展开所构成。硅氧四面体通过位于同一平面上的桥氧在两维空间内相互连接所形成的结构单位，叫做结构片，简称片（sheet）。层状结构硅酸盐中的硅氧四面体片见图 1.1（a）。结构片位于同一平面的质点构成的结构面，简称面（plane）。结构片底面上所有的氧都是桥氧，电荷都已达到平衡。尖端的一个氧，除与四面体中心的一个硅离子相连，得到一个单位正电荷外，尚有一个单位的负电荷未得到中和，故为活性氧，又称自由氧，它必须与片外的其他阳离子相连接。这就是为什么四面体片在自然界中不能独立存在的原因。硅氧四面体片在平面上呈六方网格状，其化学式为［$Si_4O_{10}$］$^{4-}$。在实际的矿物结构中，四面体片仅能与阳离子和附加氧离子结合的形式存在。四面体配位位置只适合那些体积较小的阳离子，占据四面体配位位置的阳离子称为四面体阳离子，这些阳离子主要是 $Si^{4+}$，其次为 $Al^{3+}$，而很少为 $Fe^{3+}$。




(a) 硅氧四面体组成四面体片




(b) 铝(镁、铁)氧八面体组成八面体片




(c) 层状结构硅酸盐中硅氧四面体片和铝(镁、铁)氧八面体片连结成结构层

图 1.1　层状结构硅酸盐中的硅氧四面体片、铝（镁、铁）氧八面体片和结构层

Si—O＝(0.1618±0.001)nm，其侧向空间 $a$＝(0.528±0.003)nm，$b$＝(0.915±0.006)nm。如果四面体中的 Si 被 Al 代替，侧向空间就要增大，Al—O＝(0.1748±0.001)nm，$b$＝

(0.989±0.006)nm，或者写成 $b=(Si_{1-x}Al_x)\approx(0.915\pm0.074x)$ nm。这些都是近似值，因为不仅键长是不固定的，而且不同结构中四面体键角也是不同的。

### 1.2.2 八面体片

八面体片是铝（或镁）按六次配位与氧（或OH）紧密堆积而成的八面体沿二维面彼此共棱相接无限展开而构成，铝（镁、铁）氧八面体组成八面体片见图 1.1（b）。在自然界中，它与四面体片不同，四面体片在自然界中不能独立存在，而八面体片则可以单独构成矿物。如具有 $Al(OH)_3$ 组分的二八面体三水铝石（gibbsite）和三羟铝石（bayerite），其 $b$ 轴长分别为 0.865nm 和 0.867nm；而具有 $Mg(OH)_2$ 组分的三八面体水镁石（brucite），其 $b$ 轴长为 0.936nm。在二八面体型的 2∶1 型结构中，八面体片里尚有 1/3 的 M 晶位是空缺的。这种空缺的有序排列，会导致相邻阳离子之间相互排斥，致使结构层顶底两面上的阴离子或相互靠拢，或相互背离。由于这种倾向的发生，八面体将变形，顶底面间的间距将比正常间距稍短。如果是三八面体型的结构，因无空缺，所以八面体变形不大，仅其共用的交棱略有缩短而已。

### 1.2.3 结构层

由四面体片（以 T 表示）和八面体片（以 O 表示）按不同规律连接起来，所构成的晶层称为结构层，简称层（layer）。层状结构硅酸盐中硅氧四面体和铝（镁、铁）氧八面体片连接成的结构层见图 1.1（c）。由一个四面体片和一个八面体片所组成的单位晶层称为 1∶1型结构层（简称 1∶1 型）；如果由两个四面体片中间夹一个八面体片则称为 2∶1 型结构层（简称 2∶1 型）。硅氧四面体片的活性氧所形成的六方形网格与八面体片的连接情况，可以从图 1.1 看出。图 1.1（c）中硅氧四面体片所构成的六连环，每个角顶位置代表着一个活性氧，中心部位是 OH 的位置。与之相连的部分代表三个共棱的八面体，八面体的中心可以被一个金属离子 Me 所占据。每个六连环里，最多只能有三个 Me 离子。如三个位置上均有阳离子占位时，则称作三八面体型；如果只有两个位置被占时，则称作二八面

体型。前者为二价阳离子 $Mg^{2+}$、$Fe^{2+}$ 或一价阳离子 $Li^{+}$ 等；后者为三价阳离子 $Al^{3+}$、$Fe^{3+}$ 等。八面体片中的每个八面体，如果是由 $Me\text{-}O_2(OH)_4$ 组成，说明结构层仅由一个四面体片 T 和一个八面体片 O 所构成，用 1∶1 型或 TO 型表示，如高岭石（kaolinite）、埃洛石（halloysite）和蛇纹石（serpentine）等。如果八面体片中的每个八面体是由 $Me\text{-}O_4(OH)_2$ 组成，在每个八面体的上下，均有一个指向相反的四面体与之相连，构成 2∶1 型或 TOT 型结构层，如蒙脱石、叶蜡石、云母、蛭石等。这种结构层中的八面体片，上下两个面都是由活性氧和羟离子构成的。它不同于1∶1型结构层，在 1∶1 型结构层中，八面体片与四面体片相连接的面，是由活性氧和羟离子构成的，而另一个面，则仅有羟离子。

结构层彼此堆垛相连，便构成了层状结构硅酸盐矿物的特有结构。假如结构层中的正负电荷已经达到平衡，那么结构层之间只能以微弱的分子键或氢键相维系。如果未达到平衡而有多余的负电荷时，此种电荷称为层电荷（layercharge），例如由于 Al 置换 Si 引起了层电荷，为了达到正负电荷的平衡，层间必须存在一定数量的金属阳离子如 $K^{+}$、$Na^{+}$ 等，借用其间的离子键力，使结构层彼此相连。显然它的键强比分子键或氢键强得多。如果层间金属阳离子是二价的 $Ca^{2+}$ 或 $Ba^{2+}$ 时，则强度更强。如珍珠云母（margarite）$CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$。

应该注意的是，在大量的层状硅酸盐中，四面体片的侧向空间大于八面体片，这是由于四面体中 Al、Fe 代替 Si 的结果。假设四面体片纯粹由硅氧四面体构成，则其 $b$ 轴单位长应为（0.911±0.006）nm，而由一半 Si 和一半 Al 所形成的四面体片，由于铝氧四面体略大于硅氧四面体，$b$ 轴单位长将增至（0.952±0.006）nm。但三水铝石 $Al(OH)_3$ 中八面体片的 $b$ 轴长为 0.865nm，而水镁石 $Mg(OH)_2$ 中八面体片的 $b$ 轴长则为 0.936nm，对比上述数据可以看到当八面体片和四面体片相互连接时，有时四面体片的 $b_0$ 可以稍大于八面体片的 $b_0$ 值，有时相反。可以通过硅氧四面体的相对旋转扭曲，也可以借八面体的收缩并结合四面体的扭曲予以适应。由于相邻的四面体向反方向旋转，

使原来六方对称的硅氧四面体网格变成了复三方对称。

## 1.3 黏土矿物的分类

黏土矿物结构层的堆垛方式是其分类的基础。层状结构硅酸盐中结构层的堆垛方向为 $c$ 轴的指向（$c$ 轴并不一定垂直于层面），$a$ 轴和 $b$ 轴在层面内，所以所有具有六连环式的层状结构硅酸盐矿物，它们的 $a_0$ 值与 $b_0$ 值并无多大差别（个别情况下 $a_0$ 值与 $b_0$ 值可以交换，但长短变化不大），分别为 0.530nm 和 0.920nm 左右。而 $c_0$ 值（也称 $d_{001}$）则取决于堆垛层数是 2∶1 型还是 1∶1 型，以及层间是否有阳离子、水分子或其他层间物存在。对单结构层的矿物来说，层间域若无任何物质时，$d_{001}$ 值将由结构层的厚度决定。对于 1∶1 型的结构而言，$d_{001}$ 值一般在 0.70nm 上下，对于 2∶1 型的结构而言，$d_{001}$ 值一般在 1.0nm 左右。不同的矿物种，层间所夹成分不同，$d_{001}$ 值可以不同。因此在层状结构硅酸盐矿物鉴定中，利用不同的 $d_{001}$ 值是极其有效的鉴定依据。当其所处的外界环境改变时，层间组分尤其是层间水会有变化，从而影响到 $d_{001}$ 值的大小，因此从 $d_{001}$ 值的测定还可推知矿物受到的环境影响。

为了形象地表示黏土矿物中面、片、层之间的关系，叠置的情况以及组成成分间的关系，黏土矿物结构层的堆垛方式见图 1.2。图中相互连接的梯形代表四面体片，长方形代表八面体片，层间可以不存在任何组分，见图 1.2（b），也可以有其他的阳离子，如图 1.2（d）云母中的 $K^+$，还可以有孤立的八面体片，相当于水镁石片或三水铝石片，如图 1.2（d）绿泥石。这种表示方式既能表达结构信息，又能反映化学组成。

图 1.2 中所列四种型式，代表四种类型：即蛇纹石、高岭石型；叶蜡石、滑石型；云母型和绿泥石型。除此之外还有混层结构存在，即上述两类型的混合结构。例如属于云母型的蒙脱石可以混入绿泥石型结构中。从结构上分析时，这是很容易发生的，在黏土矿物已经发现了不少。如果是规则的混层矿物，还可定为新的矿物

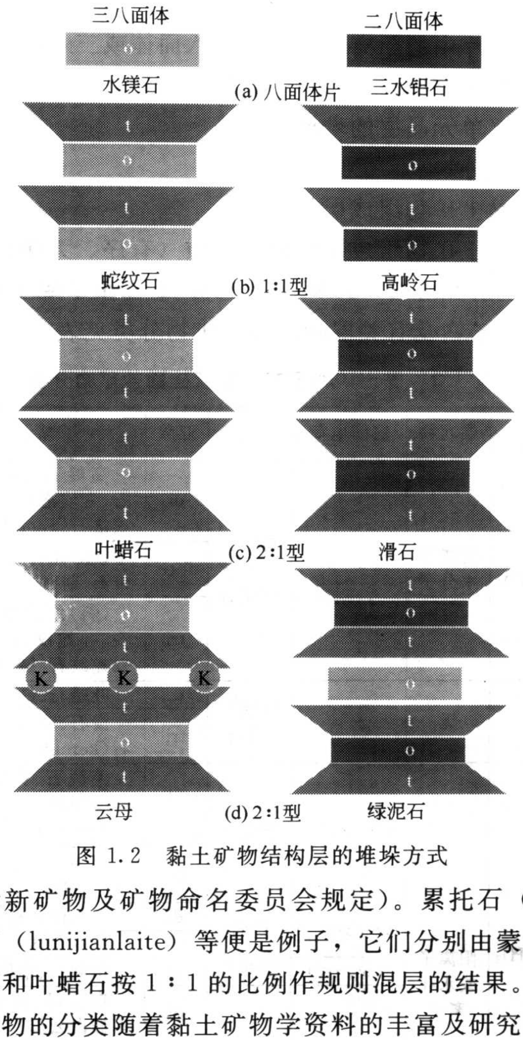



图 1.2　黏土矿物结构层的堆垛方式

种名（国际新矿物及矿物命名委员会规定）。累托石（rectorite）、绿泥间蜡石（lunijianlaite）等便是例子，它们分别由蒙脱石和钠云母及绿泥石和叶蜡石按 1∶1 的比例作规则混层的结果。

黏土矿物的分类随着黏土矿物学资料的丰富及研究的深入而发展。黏土矿物可分为结晶质黏土矿物和非结晶质黏土矿物两大类，结晶质黏土矿物又分为层状构造和层链状构造两类，对于层状构造黏土矿物，目前普遍的分类依据为：

① 四面体片-八面体片的结合类型（层型）；

② 层电荷 $x$[$x$=层电荷/$O_{10}(OH)_2$]；

③ 八面体片中的阳离子含量（二八面体或三八面体）；

④ 层间物的类型；

⑤ 多型（单元晶层的堆垛方式）；

⑥ 化学成分；

⑦ 间层黏土矿物组成层的类型；

⑧ 间层黏土矿物组成层的堆垛性质（有序、无序）。

国际黏土研究协会（AIPEA）1980 年公布了黏土矿物国际分类简表，黏土矿物及有关层状硅酸盐矿物分类见表 1.1。

**表 1.1 黏土矿物及有关层状硅酸盐矿物分类**

| 项目 | 结构单元类型 | 层间物 | 层间电荷 | 族 | 亚族 | 黏土矿物种 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 晶质 | 1∶1 $Si_4O_{10}(OH)_8$ | 无或有水分子 | $x\sim0$ | 高岭石-蛇纹石 | di | 高岭石、迪开石、珍珠陶石、变埃洛石[0.7nm(7Å)]、埃洛石[1nm(10Å)] |
| | | | | | di-tri | 镁绿泥石、正鳞绿泥石、绿锥石、凯利石 |
| | | | | | tri | (斜)纤蛇纹石、镁铝蛇纹石、叶蛇纹石、斜叶蛇纹石、镍蛇纹石、鳞(利)蛇纹石 |
| | 2∶1 $Si_4O_{10}(OH)_2$ | 无 | $x\sim0$ | 叶蜡石-滑石 | di | 叶蜡石、铁叶蜡石 |
| | | | | | tri | 滑石、镍滑石、杂蛇纹镁皂石(kerolite) |
| | | 阳离子或水化离子 | $0.2<x<0.6$ | 蒙皂石 | di | 蒙脱石、贝得石、绿脱石、铬绿脱石 |
| | | | | | di-tri | 斯温福石 |
| | | | | | tri | 皂石、锌皂石、锂皂石、斯皂石、锂蒙脱石 |
| | | | $0.6<x<0.9$ | 蛭石 | di | 二八面体蛭石(黏粒蛭石) |
| | | | | | tri | 三八面体蛭石 |
| | | | $0.6<x<1$ | 伊利石 | di | 伊利石、钠伊利石 |
| | | | $x\sim1$ | 云母 | di | 白云母、钠云母、钒云母、多硅白云母、铬云母 |
| | | | | | di-tri | 锂云母、铁锂云母、锂铍云母 |
| | | | | | tri | 金云母、黑云母、镁黑云母、铁云母 |
| | | | $x\sim2$ | 脆云母 | di | 珍珠云母 |
| | | | | | tri | 绿脆云母、黄绿脆云母 |

续表

| 项目 | 结构单元类型 | 层间物 | 层间电荷 | 族 | 亚族 | 黏土矿物种 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 晶质 | 2∶1∶1 $Si_4O_{10}(OH)_8$ | 氢氧化物层 | $x$不定 | 绿泥石 | di | 顿绿泥石、硼锂绿泥石 |
| | | | | | di-tri | 须藤绿泥石、锂绿泥石 |
| | | | | | tri | 叶绿泥石、斜绿泥石、鲕绿泥石 |
| | 2∶1 层链状 | 水化阳离子 | $x$～0.1 | 纤维棒石 | di-tri | 坡缕石、约佛帖石、锰坡缕石 |
| | | | | | tri | 海泡石、镍海泡石、蛸螵石 |
| | 2∶1 规则间层 | 可变 | $x$不定 | 规则间层 | di | 累托石，托苏石 |
| | | | | | tri | 柯绿泥石、滑间皂石、水黑云母、绿泥间滑石 |
| 非晶质 | | 水铝英石、硅铁石、伊毛缟石、硅锰矿 | | | | |

## 1.4 黏土矿物的表面物理化学性质

### 1.4.1 黏土矿物的电荷

黏土矿物的结构层（四面体片和八面体片）通常都带有电荷。黏土矿物的电荷是使黏土矿物具有一系列电化学性质的基本原因。黏土矿物的电荷直接影响着黏土矿物的性质，如黏土矿物吸附阳离子的多少决定于其所带负电荷的数量。黏土矿物的电荷分为两类，即结构电荷（永久电荷）和表面电荷（可变电荷）。

结构电荷源于黏土矿物晶格中的离子类质同象置换，另外晶格缺陷也能产生。如硅氧四面体中的 $Si^{4+}$ 被 $Al^{3+}$ 替代，均可产生过剩负电荷，这种负电荷的数量决定于晶格中离子替代的多少，与环境的 pH 值无关，因此称为永久负电荷。不同黏土矿物晶格中的离子替代情况不同，所以，不同黏土矿物的结构电荷多少也不相同。蒙皂石每个单位晶胞中含有 0.25～0.60 个结构负电荷，它们主要是由于四面体片中的 $Si^{4+}$ 被 $Al^{3+}$ 替代（贝得石）或八面体片中的 $Mg^{2+}$ 和 $Fe^{2+}$ 等对 $Al^{3+}$ 的替代（蒙脱石）。与蒙皂石矿物不同，伊利石的结构负电荷主要是由于硅氧四面体片中的 $Si^{4+}$ 被 $Al^{3+}$ 替代，

因为大约有 1/6 的 $Si^{4+}$ 被 $Al^{3+}$ 替代，所以，伊利石每个单位晶胞中有 0.6～1 个结构负电荷。一般地说，高岭石是电中性的，其化学式通常写成指示没有构造电荷存在的形式。黏土矿物的构造（永久）电荷大部分是分布在黏土矿物晶层的层面上。

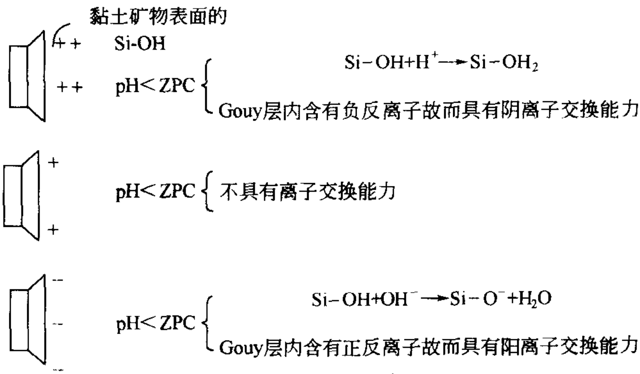
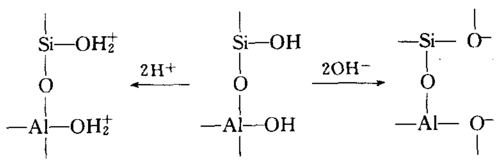



图 1.3　由 pH 值控制的黏土矿物表面电荷

表面电荷一般是源于发生在矿物表面的化学变化。同样，表面电荷也可由表面离子的吸附而产生。表面电荷与 pH 值有关，因此，表面电荷也称可变电荷。与结构电荷不同，表面电荷不是产生于黏土矿物结构层内部，而是产生于四面体片的基面（2∶1 型黏土矿物中）、四面体片和八面体片两者的两种基面（1∶1 型黏土矿物中）和 1∶1 层与 2∶1 层的四面体片和八面体片的边缘。由 pH 值控制的黏土矿物表面电荷见图 1.3。表面电荷是由沿黏土矿物网格结构表面的 Si—O 断键和 Al—OH 断键的水解作用（水的作用）产生，如 $O^{2-}$ 与 $H^+$ 连键形成羟基（$OH^-$）。这些表面羟基是两性，既能作为酸，也可以作为碱，它们可以按下述形式进一步与 $H^+$ 或 $OH^-$ 作用：



由于这些反应形成的净电荷可以是正电荷，也可以是负电荷，主要决定于硅酸盐结构和溶液的 pH 值和盐度。在相对较低的 pH 值条件下，样品将具有阴离子交换能力；在相对较高的 pH 值条件下，样品将具有阳离子交换能力。

在类似于蒙皂石等 2∶1 型黏土矿物中，表面电荷小于总电荷的 1%，然而，在像高岭石等黏土矿物（该类矿物中的离子替换量几乎为 0）中，表面电荷构成总净电荷的主要部分。黏土矿物的净电荷是其正、负电荷的代数和。由于黏土矿物的负电荷一般多于正电荷，所以黏土矿物一般都带有净负电荷。

### 1.4.2 黏土矿物的电荷零点

黏土矿物具有恒电位表面，其定位离子 $H^+$ 和 $OH^-$，可因介质 pH 值的变化而发生对 $H^+$ 的吸附或解离，结果使表面的符号和数量发生变化。当表面定位离子 $H^+$ 和 $OH^-$ 相等时，表面的电荷为 0，此时的介质 pH 值即为该矿物的电荷零点（ZPC）。矿物的电荷零点可以根据 pH 值-电荷滴定曲线判定。如果矿物处于 pH 值等于 ZPC 的溶液中，并且 pH 值趋于变低，则与表面羟基（—OH）联键的将是 $H^+$，而不是 $OH^-$，结果产生正电荷；相反，如果溶液中的 pH 值从 ZPC 增加，则与表面羟基（—OH）联键的将是 $OH^-$，而不是 $H^+$，结果产生负电荷。由于蒙皂石矿物的总净表面电荷主要是由构造电荷（永久电荷）构成，所以其 ZPC＜7，因为需要多余的 $H^+$ 去中和负电荷。事实上，总净电荷是不同类型的面上的各类电荷总和的函数。如果组成表面的Si—OH和Al—OH的数目已知，铝硅酸盐矿物的最大 ZPC 就可以被估计出来。当 Al 分别呈八面体配位和四面体配位时，其Al—OH键组分别具有相应的 9.2 ZPC 和 6.8 ZPC 值。Si—OH 键组具有 1.8 的 ZPC 值。

### 1.4.3 黏土矿物的扩散双电层理论

扩散双电层理论是一个用来解释黏土矿物表面、层间阳离子、与层间阳离子呈弱键连接的水和环绕在黏土矿物周围的溶液之间的相互作用的模型。

1.4.3.1 Gouy-Chapman 模型

Gouy-Chapman 模型讨论的是放入稀释水烧杯中并被搅拌的黏土样品。与水的数量相比，如果黏土的量不是太多，那么搅拌将使黏土分散并进而使水浑浊，其中的沉降趋势可以忽略，结果是黏土和水形成胶体悬浮液即溶胶。这样不含水（未与水作用）并被静电引力固定于与另一个 T-O-T 层结合的黏土 T-O-T 层将与水反应，结果是 T-O-T 层彼此分离形成独立的个体（T——四面体片；O——八面体片）。

黏土矿物表面带有负电荷，因而一旦把它放入溶液中，溶液中的阳离子就会被吸附到黏土矿物的表面以保持电中性。由于黏土矿物表面对阳离子的吸附，黏土矿物的阳离子浓度将比主体溶液的阳离子浓度大。同时，由于有阳离子浓度梯度的存在，阳离子就趋向于从黏土矿物表面向主体溶液扩散。结果黏土矿物表面对阳离子的静电吸引和阳离子自黏土矿物表面向外扩散最终达到平衡。环绕黏土矿物颗粒的这一平衡带具有一定的厚度，这一厚度是扩散的，在这个厚度内阳离子浓度随着离黏土矿物表面的距离的增大而减少，直至与主体溶液的阳离子浓度相等。在这种扩散层中，也存在一个伴随的阴离子不足。在这个模型中，有两个电性电荷层存在，即带有负电荷的黏土矿物表面和紧邻于黏土矿物表面的带有正电荷的阳离子扩散层，两者构成“双电层”。黏土矿物表面的阳离子分布状态见图 1.4。

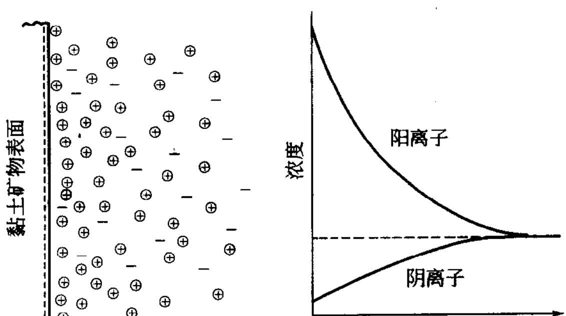



图 1.4 黏土矿物表面的阳离子分布状态

Gouy-Chapman 扩散层的厚度取决于黏土矿物的表面电荷和水溶液的离子强度。在有水的烧杯中，由于 Gouy-Chapman 扩散层的静电排斥力，黏土矿物颗粒（黏土层）就会互相排斥。如果允许烧杯中的水慢慢蒸发，结果就增加了水的阳离子浓度。在较大的阳离子浓度下，阳离子自黏土矿物表面向外扩散的趋势较小（阳离子也称为“反离子”或“抗衡离子”）。因此，Gouy-Chapman 扩散层就被压缩。由于 Gouy-Chapman 扩散层的静电斥力较小，黏土矿物颗粒（黏土层）就可以互相紧密靠近。最终，烧杯中的水将达到一个允许相邻黏土矿物颗粒（黏土层）的 Gouy-Chapman 扩散层相互重叠的盐度，这时，静电引力就会使黏土矿物颗粒靠近，黏土矿物颗粒增大，或絮凝、或聚合，最终沉降到烧杯底上。

1.4.3.2 Stern 模型

Stern 模型是对 Gouy-Chapman 模型的修正。Gouy-Chapman 扩散双电层理论把溶液中的离子看成点电荷，因而黏土矿物颗粒表面的离子可以达到很大的浓度。该理论认为介电常数与离表面的距离无关，并认为表面电荷是均匀地分布在黏土矿物颗粒表面而不是分立的，也假定离子性质仅取决于电荷，并没有个性。实际上，这些假定均与实际情况不符，如极性介质（如水）的介电常数就是随电场强度而异。

Stern 首先对 Gouy-Chapman 扩散双电层理论进行修正以使之更加符合实际体系，他认为离子接近黏土矿物表面（黏土表面、胶粒表面）的距离不能小于其有效半径，并且离子与带电表面的作用比简单的库仑力更复杂。在 Stern 模型中，双电层分为两部分：一部分为接近黏土矿物表面的紧密层——Stern 层；留下的一部分包含一个 Gouy-Chapman 扩散层。在紧密的 Stern 层中，电位的变化因电解质浓度而增加，特别是有多价反离子时，Stern 层外边的电荷符号也可以改变。

Stern 模型描述的事实是，阳离子具有一定的体积和一部分阳离子被选择性地吸附到黏土矿物表面上，也即毗邻于黏土矿物表面，存在一个“封闭”的阳离子层，在这个层内，一定的阳离子可

以被选择地吸附在黏土矿物表面上，以至于它们均不构成活动的扩散阳离子的有效部分。黏土矿物表面的负电荷为 Stern 层和扩散层的正电荷所平衡。

### 1.4.4 黏土矿物的水化作用

Stern 模型和 Gouy-Chapman 模型的进一步复杂化，如极性水分子簇集在呈非无序方式排列的阳离子周围。阳离子与其伴生水分子使得阳离子有效半径比其没有伴生水分子时要大得多。水化阳离子的半径取决于阳离子的表面电荷密度，阳离子的表面电荷密度等于其电荷数被其未水化离子半径所除的值。因此，二价阳离子一般具有比一价阳离子大得多的水化半径，尽管未水化的二价阳离子的半径一般小于未水化的一价阳离子的半径，部分阳离子的结晶半径和水化半径见表 1.2。显然毗邻黏土矿物颗粒表面（黏土层）的封闭层（Stern 层）不仅取决于水的盐度，而且还取决于被水化阳离子所占据的空间的数量，这个数量与存在的阳离子种类以及温度和压力等溶液性质密切相关。在给定价态的阳离子系列中，阳离子的选择吸附与水化半径有关，水化半径越小的阳离子，靠近黏土矿物颗粒表面（黏土表面）的程度愈高，即水化半径愈小，愈靠近黏土矿物颗粒表面。具有较小水化半径的离子将产生较小的层间间距。以水化半径为基础，对于被黏土胶体优先吸附的一价阳离子系列而言，存在下列顺序：$Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ \approx K^+ > Na^+ \approx Li^+$。这种阳离子系列也称为易溶系列。一般而言，二价阳离子先于一价阳离子被选择吸附。

**表 1.2 部分阳离子的结晶半径和水化半径**

| 阳离子 | 结晶半径 /(×10⁻¹nm) | 水化半径 /(×10⁻¹nm) | 阳离子 | 结晶半径 /(×10⁻¹nm) | 水化半径 /(×10⁻¹nm) |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 0.60 | 3.82 | $Ca^{2+}$ | 0.99 | 4.12 |
| $Na^+$ | 0.95 | 3.58 | $Sr^{2+}$ | 1.13 | 4.12 |
| $K^+$ | 1.33 | 3.31 | $Ba^{2+}$ | 1.35 | 4.04 |
| $Rb^+$ | 1.48 | 3.29 | $Al^{3+}$ | 0.50 | |
| $Cs^+$ | 1.69 | 3.29 | $Si^{4+}$ | 0.41 | |
| $Mg^{2+}$ | 0.65 | 4.28 | | | |

### 1.4.5 黏土矿物阳离子固定作用

阳离子被永久地连结在黏土矿物的表面上时，就称为已被固定。当黏土矿物表面的负电荷变得足够多，直到能够永久地吸附阳离子时，固定作用便发生。在溶液中的可供固定的阳离子中，被固定的是最容易失去其水化水的离子。在蒙脱石中，$K^+$ 是最优先于其他常见阳离子被固定的阳离子。类似 $K^+$ 的这类阳离子被固定在 Stern 层中（假定有邻近的漫散带存在），$K^+$ 仍然是一个“反离子”，但它不再是扩散带中的部分离子。所以，被固定的 $K^+$ 不再是离子可膨胀成分的组成部分。

## 1.5 黏土矿物的吸附性

黏土矿物的吸附性，是指黏土矿物截留或吸附固体、气体、液体及溶于液体中的物质的能力，它是黏土矿物的重要特性之一。黏土矿物的吸附性按照引起吸附的原因不同可以分为三类，即物理吸附、化学吸附和离子交换性吸附。黏土矿物的表面积是影响其吸附性能的重要因素。

### 1.5.1 黏土矿物的表面积

黏土矿物的表面积多用比表面积来表示，即每克矿物所具有的表面积数，单位是 $m^2/g$。与其他矿物相比，黏土矿物的表面积均相对较大，这是因为黏土矿物的板、片状结晶习性和一些黏土矿物具有大的内表面积。不管是外表面积还是内表面积都是能够测定的。通常测定表面积的方法是表面吸附法，即首先把样品脱气，然后再使样品吸附某种物质，同时用仪器监测样品的重量或已被吸附物质的数量。如果在被吸附物质达一分子层厚的点上，吸附的速度不连续，当被吸附物质的截面面积（分子面积）已知，则起吸附作用的总黏土矿物层的表面积就可以测定出来。

通常用 $N_2$ 吸附和 BET 方程测定的是黏土矿物的外表面积。在脱气样品制备阶段，低温真空条件引起黏土矿物晶层间失水，层间收缩，从而阻止 $N_2$ 进入内晶层表面，结果 $N_2$ 仅仅是吸附在外

表面上。所以，用 $N_2$ 吸附和 BET 方程测定的只能是黏土矿物的外表面积。目前测定 $N_2$ 吸附的方法有两种，一种是静态吸附，另一种是动态吸附。静态吸附是将吸附质（$N_2$）与吸附剂（固体样品）放在一起，达到平衡后测定吸附量。动态吸附是使吸附质（$N_2$）在指定温度及压力下通过定量固体吸附剂（样品），直到重量不再改变时，所增加的量即为吸附量。再改变压力重复测试，求得吸附量与压力的关系并作图计算。BET 理论是流动吸附表面积测定仪的理论基础。

总表面积减去外表面积即为内表面积。总表面积的测定一般采用的是极性分子吸附法如水、乙二醇、甘油等吸附法。表 1.3 给出了部分黏土矿物的内表面积、外表面积和总表面积。

**表 1.3 部分黏土矿物的内表面积、外表面积和总表面积**

| 黏土矿物 | 表面积/($m^2/g$) | | |
|---|---|---|---|
| | 内表面积 | 外表面积 | 总表面积 |
| 蒙脱石 | 750 | 50 | 800 |
| 蛭石 | 750 | <1 | 750 |
| 绿泥石 | 0 | 15 | 15 |
| 高岭石 | 0 | 15 | 15 |
| 伊利石 | 5 | 25 | 30 |

黏土矿物之所以具有各种特殊性质的主要原因是不饱和电荷、大表面积及存在于其中的水化作用水。黏土矿物带有正电荷和负电荷，黏土矿物对阳离子和阴离子的吸附和解吸都受黏土矿物电荷性质的影响。黏土矿物电荷中的可变电荷，尤其是可变负电荷，易受环境的影响。大表面积是黏土矿物的重要特性之一，它与黏土矿物的物理、化学和物理化学性质，如吸附性、膨胀性和分散性等都有密切关系。

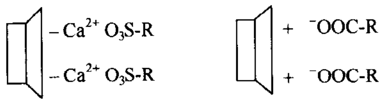
### 1.5.2 物理吸附

物理吸附是指由吸附剂与吸附质之间的分子间引力而产生的吸附，由氢键产生的吸附也属于物理吸附。物理吸附是可逆的，吸附速度和解吸速度在一定的温度、浓度条件下呈动态平衡。产生物理吸附的原因是由于黏土矿物的表面分子具有表面能。一般而言，大块固体的表面也有吸附现象，只是由于其比表面太小，吸附现象不

明显而已。对于高度分散的固体，由于比表面很大，吸附现象就非常明显，原因在于分散度越高，露在表面上的分子数就越多。

### 1.5.3 化学吸附

化学吸附是指由吸附剂与吸附质之间的化学键力而产生的吸附。阴离子聚合物可以靠化学键吸附在黏土矿物表面上，吸附方式可以有以下两种情形：(a) 黏土矿物晶体带正电荷，阴离子基团可以靠静电引力吸附在黏土矿物的边面上；(b) 介质中有中性电解质存在时，无机阳离子可以在黏土矿物和阴离子型聚合物之间起“桥接”作用，使高聚物吸附在黏土矿物的表面上。阴离子吸附的两种吸附方式见图 1.5。




(a) 黏土矿物表面带正电荷　　(b) 介质中有中性电解质存在

图 1.5 阴离子吸附在黏土矿物上的两种吸附方式

### 1.5.4 离子交换性吸附

黏土矿物通常带有不饱和电荷，根据电中性原理，必定会有等量的异号离子吸附在黏土表面上以达到电性平衡。通常，吸附在黏土矿物表面上的离子可以和溶液中的同号离子发生交换作用，这种作用即为离子交换性吸附。最常见的与黏土矿物结合的交换性离子是 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$H^+$、$K^+$、$NH_4^+$、$Na^+$ 和 $Al^{3+}$ 等阳离子与 $SO_4^{2-}$、$Cl^-$ 和 $NO_3^-$ 等阴离子，根据交换性离子的电性不同，可以把离子交换性吸附分为阳离子交换性吸附和阴离子交换性吸附。

#### 1.5.4.1 阳离子交换性吸附

阳离子交换容量（CEC），也即阳离子吸附容量，是指黏土矿物在一定的 pH 值下能够吸附交换性阳离子的数量，它是黏土矿物的负电荷数量的量度。黏土矿物的负电荷主要有以下成因：(a) 结构中的类质同象置换；(b) 边缘和外表面的破键；(c) 伴生羟基组

分的分解。

由矿物结构中类质同象置换产生的负电荷称为永久负电荷，它与 pH 值和离子活度等条件无关。而由边缘和外表面的破键及伴生羟基组分的分解产生的负电荷称为可变负电荷，它与 pH 值和离子活度等条件密切相关。

黏土矿物层间域所吸附的某些离子是可交换的。有些阳离子能与溶液中的离子进行当量交换，如 Na-蒙脱石＋$Li^+ \Longleftrightarrow$ Li-蒙脱石＋$Na^+$。这时发生的离子交换是等电量互相交换；阳离子交换性吸附的过程是可逆的，吸附和解吸的速度受离子浓度影响。天然蒙脱石在 pH 值为 7 的水介质中的阳离子交换容量（CEC）为 70～150mmol/100g（相当于每个晶胞带 0.5～1 个静电荷）。此外，黏土矿物晶体端面所吸附的离子也具有交换性并随颗粒变细而增大。影响阳离子可逆交换性吸附的因素为以下几点。

① 离子价数对吸附强弱的影响。一般情形下，在溶液中离子浓度相差不大时，离子价态越高，与黏土表面的吸附力越强，即交换到黏土表面上去的能力越强；反之，如果已经吸附到黏土表面上，则价态越高的离子，越难从黏土表面上被交换下来。

② 离子半径对吸附强弱的影响。当价态相同的不同离子在溶液中的浓度相近时，离子半径小的，水化半径大，离子中心离黏土表面远，吸附弱；反之，离子半径大的，水化半径小，离子中心离黏土表面近，吸附强。

③ 离子浓度对吸附强弱的影响。离子浓度对吸附强弱的影响符合质量作用定律，即离子交换受每一相中的不同离子的相对浓度的制约。如两种一价离子，其离子交换吸附平衡方程为：$\frac{[A]_s}{[B]_s}=k\frac{[A]_c}{[B]_c}$。式中，$[A]_c$ 和 $[B]_c$ 是溶液中两种离子的物质的量的浓度；$k$ 是离子交换平衡常数，当 $k>1$ 时，则 A 被优先吸附。

④ 介质的影响。碱性介质的交换量比酸性介质中高，这主要与黏土矿物端面电荷和黏土矿物的表面荷电性有关；$Al^{3+}$、

$Fe_2O_3$、呈水化状态的 FeO 和硫化物等占据交换位置时可造成阳离子交换能力的降低。

⑤ 粒度的影响。黏土矿物样品研磨后颗粒变细，端面破键增多，阳离子交换容量稍显增加，但长时间的研磨容易引起黏土矿物晶格破坏，使交换量减少直到交换作用消失，成为无定形凝胶状物质。

⑥ 温度的影响。温度对交换容量有一定的影响，适当的温度可加大扩散系数，加快交换作用，但温度过高会使黏土矿物的溶解度增大，交换量反而会下降。工业上黏土矿物的阳离子交换通常在常温或稍高一点的温度下进行。

虽然黏土矿物中某些离子交换反应是可逆的，但某些离子交换反应是不可逆的，若交换反应不可逆，则正反应与逆反应的吸附等温线是不重合的，这一现象称为迟滞效应（hysteresis），即反应结果与反应的过程有关。Verburg 等对这一现象进行了总结，根据交换反应时是否存在无机阳离子存在迟滞现象将常见的阳离子分成以下三组。

组Ⅰ：$Na^+$，$Li^+$

组Ⅱ：$K^+$，$Rb^+$，$Cs^+$，$NH_4^+$

组Ⅲ：$Ca^{2+}$，$Ba^{2+}$，$Sr^{2+}$，$Mg^{2+}$，$Mn^{2+}$，$Cu^{2+}$，$Ni^{2+}$

组内各离子组成的相互交换吸附体系无迟滞现象，而不同组之间的阳离子组成的相互交换吸附体系都存在着迟滞现象。为了解释这一现象，人们先后提出各种吸附机制，包括交换体表面电荷或位置的不均匀性、交换阳离子的水化能的不同、黏土矿物的脱水、结晶膨胀滞后以及准晶体的形成导致空间位阻等。这些假设都有一定的局限，目前对迟滞现象的解释还没有统一的认识。

黏土矿物的阳离子交换容量（CEC），也即阳离子吸附容量是指黏土矿物在一定的 pH 值下能够吸附交换性阳离子的数量，包括交换性盐基和交换性氢。CEC 的单位是 mmol/100g，即每 100g 干样品所交换下来的阳离子的毫摩尔数。测定黏土矿物的阳离子交换容量的方法主要有醋酸铵淋洗法（$NH_4^+$ 交换法）、氧化镁浸提法

($Mg^{2+}$交换法)、醋酸钠淋洗法($Na^{+}$交换法)和氯化钡浸提法($Ba^{2+}$交换法)等。虽然测定的方法各异，但其原理都是一样的，即用中性盐淋洗黏土矿物时，可使其全部的交换性阳离子被淋洗剂的阳离子交换出来。黏土矿物的种类不同，其阳离子交换容量也有很大差别，如蒙脱石的阳离子交换容量一般为70～130mmol/100g，伊利石为10～40mmol/100g，这两种矿物的阳离子交换容量的80%以上分布在层面上(其负电荷主要源于类质同象置换)，高岭石的阳离子交换容量仅为3～15mmol/100g，而且大部分是分布在晶体的边面上(其负电荷主要源于边缘羟基键的水解)。

黏土矿物的阳离子交换容量及吸附的阳离子种类对其胶体活性影响很大，如蒙脱石的阳离子交换容量很大，膨胀性也大，在低浓度下就可形成稠的悬浮体，尤其是钠蒙脱石，水化膨胀性更强；而高岭石，阳离子交换容量低，惰性较强。影响黏土矿物的阳离子交换容量大小的因素有三种，即黏土矿物的类型、黏土矿物的分散程度和溶液的酸碱性条件。

① 黏土矿物的类型。黏土矿物的晶体结构不同，阳离子交换容量也有很大差别。因为在引起黏土矿物的阳离子交换吸附的电荷中，由晶格内的类质同象置换而产生的电荷占有很大的比重，所以可以推断，晶格内的类质同象置换越多的黏土矿物的阳离子交换容量愈大，高岭石矿物，结构内没有类质同象置换现象，故其阳离子交换容量较低；蒙脱石矿物，结构内广泛发生类质同象置换，故其阳离子交换容量较大。

② 黏土矿物的分散程度。同种黏土矿物的阳离子交换容量随其分散度(或比表面)的增加而增加，特别是高岭石矿物，由于其阳离子交换主要是源于由裸露羟基中的氢的离解而产生的负电荷，因而颗粒愈细小，裸露在外面的羟基愈多，阳离子交换容量愈大。相反，蒙脱石的阳离子交换容量受其分散度的影响较小，其原因为它的阳离子交换主要是由于晶格中的类质同象置换所产生的负电荷。

③ 溶液的酸碱性条件。在黏土矿物和分散度均相同的条件下，

溶液为碱性时，CEC 变大。铝氧八面体片中的Al—OH键是两性的，在酸性环境中，氢氧根易电离，结果使黏土矿物表面带正电荷；在碱性环境中，氢容易电离，从而使黏土矿物表面带负电荷。所以当溶液的 pH 值增高时，溶液中的氢氧根增多，它可以靠氢键吸附在黏土矿物表面上，使表面负电荷增多，从而增加阳离子交换容量。

1.5.4.2 阴离子交换吸附

阴离子交换容量，也即阴离子吸附容量，可以定义为黏土矿物所能吸附的交换性阴离子的数量，同阳离子交换容量一样，阴离子交换容量的单位也是 mmol/100g。阴离子交换容量可以看作是黏土矿物的正电荷数量的试度量。同阳离子交换性吸附一样，阴离子交换性吸附的特点也是等电量交换。黏土矿物阴离子交换具有以下规律。

① 与表面羟基结合的 $Al^{3+}$、$Fe^{3+}$，将吸附阴离子。

② 阴离子吸附受溶液的 pH 值影响，低 pH 值时有最大的吸附。

③ 阴离子的吸附性大小顺序为：

$$PO_4^{3-} > AsO_4^{3-} > SeO_3^{2-} > MO_4^{2-} > SO_4^{2-} = F^- > Cl^- > NO_3^-$$

④ 其他类型的阴离子的存在，将引起吸附位置的竞争；有时像 $Ca^{2+}$、$Al^{3+}$ 这样一些交换性阳离子的存在可以导致不溶产物形成。

测定黏土矿物的阴离子交换容量的方法主要有磷酸盐法和氢化物法等。黏土矿物的阴离子交换容量与其表面积成正比，并随结晶度的变化而变化。由于在表面羟基置换过程中，可能会导致部分的晶格破坏，从而使测量结果不精确。常见黏土矿物的阴离子交换容量范围分别为：蛭石 4mmol/100g、伊利石 4～17mmol/100g、绿泥石 5～20mmol/100g、高岭石 7～20mmol/100g、蒙脱石 20～30mmol/100g。

# 2 黏土矿物材料的晶体结构特征

## 2.1 高岭石-蛇纹石族矿物

高岭石-蛇纹石族是1∶1层型层状构造硅酸盐矿物。其单位构造层（晶层）是由一层四面体片和一层八面体片结合而成。本族矿物的内部电荷已接近平衡，一般没有层电荷（$x=0$）。本族矿物$d_{001}=0.7\text{nm}$左右，其单位结构层上下两个面的组成不一样，一面都是氧，另一面都是羟基，单位构造之间靠氢键连接，所以，所有单位构造层中的四面体未共用顶氧都指向相同的方向。本族可分为二八面体高岭石亚族和三八面体蛇纹石亚族，两个亚族的八面体阳离子成分和八面体阳离子配位位置的充填情况不同。

### 2.1.1 高岭石亚族（kaolinite）

高岭石亚族包括高岭石、迪开石、珍珠陶土、无序高岭石、埃洛石等。高岭石为三斜晶系，对称型1，空间群$C1$。属1∶1型的二八面体结构，化学式$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$，多型有迪开石、珍珠陶土。高岭石矿物在自然界分布十分广泛，可以在沉积、风化、蚀变等地质作用下产生。珍珠陶土产出稀少，为蚀变矿物。迪开石分布较多，多为成岩作用和蚀变作用的产物。埃洛石主要分布于风化产物之中。高岭石普遍产于风化物、沉积岩及各种蚀变岩石中。我国的高岭石矿物极其丰富，形成了许多优质高岭土矿床。名词“高岭土（kaolin）”和“高岭石（kaolinite）”来源于我国著名的高岭土产地——江西景德镇高岭村。

### 2.1.2 蛇纹石（serpentine）亚族

蛇纹石亚族包括五个主要的同质多象变体，分别称为正、斜、

副纤蛇纹石（chrysotile），鳞蛇纹石（lizardite）和叶蛇纹石（antigorite）。属单斜晶系，对称型 $m$ 或 $2/m$，空间群 $Cm$ 或 $C2/m$。为 1∶1 型三八面体结构。化学式 $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$。在蛇纹石结构中，八面体片的 $a_0$ 值和 $b_0$ 值稍大于四面体片中的相应数值。为了两者能够彼此适应，四面体片发生卷曲，增大了非桥氧间的间距，如纤蛇纹石。蛇纹石主要是由超基性岩如橄榄岩或辉石岩等，经过热液蚀变而形成的。

### 2.1.3 高岭石矿物的晶体结构特征

高岭石是一种 1∶1 型的层状结构硅酸盐矿物，理想化学式为 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$，其理论的化学成分为 $SiO_2$ 46.5%，$Al_2O_3$ 39.53%，$H_2O$ 13.95%，其结构单元层是由一 Al—O(OH) 八面体片和一 Si—O 四面体片组成。单元层平行于 $a$ 轴，$b$ 轴，沿 $c$ 轴堆叠，其结构的重复层数为一，厚约 0.72nm。其结构单元层两面的组成不同，一面全是氧，另一面全是羟基（OH）。氢氧原子面与氧原子面直接接触，通过氢键紧紧连接，所以晶层内解理完全而缺乏膨胀性。在 Al—O(OH) 八面体片中，六个配位体（二个氧和四个羟基）的空间分布是固定的，在背离 Si—O 四面体的一侧，分布有三个羟基，称为外羟基，而在紧邻 Si—O 四面体的一侧，有一个羟基，称为内羟基，而其他两个氧原子配体同时又作为 Si 的配体，高岭石晶体结构示意图见图 2.1。

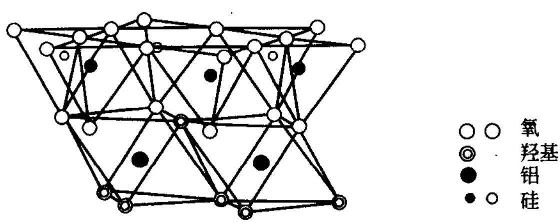



图 2.1　高岭石晶体结构示意图

高岭石有两种多型，即 ITC 型和 1M 型，其中常见的是 ITC 型，它的八面体空隙中 A 位和 B 位（或 C 位）被阳离子占据，从

而不存在对称面，所以为三斜晶系，而 1M 型则很少见，其中八面体空隙 A 位空着，B 位及 C 位被占据，所以存在对称面，为单斜晶系。

## 2.2 滑石-叶蜡石族矿物

滑石、叶蜡石族矿物是最简单的 2∶1 结构矿物。在没有任何层间物的情况下，这些 2∶1 层的电性是中性的。层间的范德华力是由层间弱的离子引力所提供的，自然样品中常显示出少量四面体或八面体被其他阳离子代换的现象，这时层与层的引力就由代换的阳离子提供。

以下三种情况引起不同滑石或叶蜡石间结构的差异。

① 层间四面体沿相邻层中的不同 $X$ 轴发生 $a/3$ 的位移。

② 相邻中性层在不同方向上发生位移。

③ 对二八面体的叶蜡石而言，相邻层的空位处于不同的位置。

相邻 2∶1 层的堆垛，既不受无层间阳离子的六方环重叠的限制，也不受层间氢键处于最佳位置的限制。对其结构研究表明，相邻层中的氧面在这族矿物中都不采取最紧密堆积，相反，上层一个大方环中的六个基氧中的四个大致叠置于下层六方环的四面体棱的中点。这种排列使得沿三个 $X$ 轴中的一个发生约 $0.3a$ 的层间位移，使相邻层之间具有最小的 Si—Si 排斥力。

最早人们把滑石和叶蜡石的结构都描述为二层单斜结构（2M)。朱雅金、米希琴科和索波列娃（1969 年）根据粉末电子衍射证实，滑石具有一层三斜结构（1Tc)，并认为天然叶蜡石常为 2M 结构，但是，可以人工合成 1Tc 结构的叶蜡石。布林德利和沃德尔（Wardle）（1970 年）鉴定出天然叶蜡石的 1Tc 和 2M 结构，以及某些样品中的二者的混合结构。

长期以来，仅把滑石和叶蜡石作为变质的产物。近年来我国发现不仅在沉积岩中有滑石和叶蜡石，而且形成有巨大工业意义的沉积层状黏土矿产。因而到目前为止，除蛇纹石外，几乎全部的层状

硅酸盐都可以呈可塑性黏土面貌出现。

属于这族矿物的三八面体矿物有滑石、镍滑石及水化滑石；二八面体矿物主要有叶蜡石、铁叶蜡石等。

### 2.2.1 滑石 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$

空间群：$C\bar{1}$，$a=0.5293$nm，$b=0.9179$nm，$c=0.9496$nm，$\alpha=90.57°$，$\beta=98.91°$，$\gamma=90.03°$。虽然最早很多人把滑石报道为二层单斜结构，但对原始样品的重新审查都不能证实它具有可靠的二层结构，相反，经检查过的滑石样品都属于一层三斜结构。观察到的事实上还暗示绝大多数滑石在层间堆垛中至少部分是随机的。

朱雅金、米希琴科和索波列娃（1969 年）确定了层的堆垛序列，求得一个与观察到的 1Tc 滑石的强度一致的计算强度。雷纳和布朗（Rayner and Brown，1973 年）对美国马里兰州荷弗（Horford）县样品的结构进行了更为详细的研究，他们使用了 669 个非等效 X 射线衍射，通过最小二乘回归推演，获得一个 13.5% 的可靠性因子。在这个结构中，每层沿着 $X_3$ 发生 $+0.334a$ 的位移，然后邻层沿着 $X_2$ 位移 $+0.239a$，这样就产生一个沿 $X_1$ 的 $-0.278a$ 的合成位移和 98.91°的 $\beta$ 角。三斜几何形态是由于邻层沿 $Y_1$（$\gamma=90.57°$）发生小量位移（$0.0106a$）造成的。

按理，Si—O四面体片的尺寸比Mg—O八面体片的尺寸小，应该像叶蛇纹石那样呈递变波状结构，但事实并非如此。研究者发现，相邻四面体发生（3.4°）小角度的旋转，这暗示四面体片厚度减薄而发生侧向增大。观察的结果是滑石的四面体片的厚度为 0.2162nm，这个厚度比所有三八面体硅酸盐的四面体片的厚度（从金云母的 0.217nm 到克铁蛇纹石的 0.241nm）都薄，同时八面体片也被减薄到（0.2201nm）小于绝大多数其他三八面体层状硅酸盐的八面体片的厚度。在滑石的结构中可以混有 4%的 $Al_2O_3$。

镍滑石（willemseite）是以 $Ni^{2+}$ 作为八面体位置的主要阳离子，德瓦尔（de Waal，1970 年）分析了采自南非德兰士瓦巴伯顿山地的样品，其化学式为：

$$(Ni_{2.115}Mg_{0.805}Fe^{2+}_{0.02}Fe^{3+}_{0.102})_{\Sigma=3.042}(Si_{3.945}Al_{0.034})_{\Sigma=3.979}O_{10}(OH)_{1.835}$$

并被确定为 2M 型结构。

人工合成的镍滑石早在 1961 年波斯塔比坎和罗伊（Stubican and Roy，1961 年）就报道过。以后维尔金斯和埃托（Wilkins and Ito，1967 年）不仅合成了镍滑石，还合成了各种阳离子在八面体中占位的滑石，如 $Mg_{54}Co_{46}$、$Mg_{86}Zn_{14}$、$Mg_{52}Fe_{48}$、$Mg_{92}Mn_{8}$ 和 $Mg_{55}Cu_{45}$ 等。

铁滑石（minnesotaite）一词是格鲁纳 1944 年（Gruner，1944 年）提出的，他将 75％或更多的 $Fe^{2+}$ 代替八面体的 $Mg^{2+}$ 的种属称为铁滑石。但对天然样品检查的结果，$Fe^{2+}$ 的量最多只能达到 33％，而三价铁在天然样品中出现还没有被证实。

脂滑石（kerolite，旧名 cerolite）在中文地质词汇中被译为蜡蛇纹石，也有被译为杂蛇纹镁皂石。任磊夫则称它为脂滑石。因为它既不是 1∶1 结构的蛇纹石，也不是有层间夹层的皂石类矿物，而是一种质点状的含有 0.8～1.9 个 $H_2O$ 分子的滑石，这种滑石外观上呈油脂状，因而称它为脂滑石。布林德利等人（1977 年）建立的结构式为：$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$。其中 $n=0.8\sim1.2$ 的水分子主要靠表面性维系，而很少进入层间域。这样它在某种程度上与云母质点遭到水化有相似性。在 X 射线衍射谱上，其底面间距有增大现象（1.0～1.01nm），经过洛伦因子校正后为 0.96nm，与滑石比较有普遍加宽的衍射峰形。由于这些反射的强烈扩散，要列出它们的全部（$hkl$）衍射值是十分困难的。这种扩散的衍射谱是由于它的质点性颗粒（＜4～5 层）以及其涡轮层性质（turbostratic nature）的堆垛造成的，与滑石相比，这一点与氧沿 $Z$ 轴的堆积密度被扩展开了有关。

脂滑石是在一种低温环境下形成的，或许来源于一种类凝胶的介质，并常出现于风化剖面中（布林德利等人 1977 年），斯托塞尔和海（Stoessell and Hay，1977 年）发现水化滑石在地下水 pH 值低于 8 的情况下可以交代海泡石而直接沉淀。斯托塞尔（1988 年）发现，地表条件下溶解 $SiO_2$ 达平衡或过饱和时，水化滑石（相对海泡石）是不稳定的。

脂镍滑石（pimelite）有人译为脂镍皂石，也有人译为镍叶蛇纹石，显然是把它误认为蛇纹石族或蒙皂石族矿物了，实际上它的结构与水滑石一样，只是八面体中 $Ni^{4+}$ 超过 $Mg^{2+}$，所以译为脂镍滑石。

**2.2.2 叶蜡石 $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$**

1Tc 型空间群 $=C\bar{1}$，$a=0.5161nm$，$b=0.8958nm$，$c=0.9361nm$，$\alpha=91.03°$，$\beta=100.37°$，$\gamma=89.75°$。

2M 型空间群 $=Cc$，$a=0.5172nm$，$b=0.8958nm$，$c=1.867nm$，$\beta=100°$。

沃德尔和布林德利（1972 年）通过所有可能的模式进行强度计算，证实了朱雅金等人（1969 年）对 1Tc 型叶蜡石模式所作的修正。他们根据取自新西兰科罗曼德尔的样品进行了 X 射线粉末衍射分析，采用逐渐逼近法推演了 1Tc 型叶蜡石的结构。

1Tc 型叶蜡石的结构中，原处于对称中心的八面体位相对于充填了的八面体位相变大，而且四面体倾斜了 4°，在平行（110）延伸的基氧面中形成条纹。四面体旋转的角度为 10°，片厚与其他二八面体硅酸盐类似。

吉斯（1973 年）利用 1Tc 型叶蜡石的原子坐标计算了内羟基—OH 的取向。当—OH 键与八面体片成 26°角而指向相邻的四面体片，并与投影于（001）上的 Y 轴成 31.5°角时，就会获得最小的静电能。—OH 键与八面体片间所成的 26°角，大于罗思鲍尔（Rothbauer，1971 年）根据中子衍射数据所得到的 2M 型白云母的 12°角，这是因为在叶蜡石中不存在层间阳离子的排斥力所致。

导致扩散的 $K\neq 3n$ 反射的波状不规则性普遍见于天然叶蜡石中。

天然与合成的叶蜡石通常都显示少量四面体 Si 被 Al 替代的现象，由于替代后叶蜡石比端员成分有较多的 $H_2O^+$ 含量和较大的基底间距，因而四面体替代被认为由基氧的羟基化而补偿，这会导致层间氢键的形成，并增强其热稳定性。

铁叶蜡石（ferripyrophyllite）在德国（位于 Strassenschacht）及哈萨克斯坦的低温水热矿床中发现并进行了研究，根据其化学分

析及穆斯堡尔数据确定其构造式为：

$$Ca_{0.05}(Fe^{3+}_{1.96}Mg_{0.11})(Si_{3.80}Al_{0.13}Fe^{3+}_{0.07})O_{10}(OH)_2$$

## 2.3 蒙脱石-皂石族矿物

蒙脱石-皂石族的结构为 2∶1 型，可分为三八面体的皂石亚族和二八面体的蒙脱石亚族，其中三八面体型皂石亚族的一般晶体化学式为：

$$(M^{+}_{x+y}\cdot nH_2O)(R^{2+}_{3-y}Li^{+}_{y})[(Si_{4-x}Al_x)O_{10}](OH)_2$$

$$(M^{+}_{x+y}\cdot nH_2O)(R^{2+}_{3-y}R^{3+}_{y})[(Si_{4-x}Al_x)O_{10}](OH)_2$$

二八面体型蒙脱石亚族的一般晶体化学式为：

$$(M^{+}_{x+y}\cdot nH_2O)(R^{3+}_{2-y}R^{2+}_{y})[(Si_{4-x}Al_x)O_{10}](OH)_2$$

式中，M 代表层间阳离子，通常是 $Ca^{2+}$，$Na^{+}$，$Mg^{2+}$ 等，但也可以是其他阳离子或有机分子。层间阳离子与部分水分子合成水化阳离子，在不同的介质中，阳离子可以相互交换，故本族矿物有较高的阳离子交换性能。八面体片中的 $R^{2+}$，一般为 $Mg^{2+}$ 或 $Fe^{2+}$；$R^{3+}$ 常为 $Al^{3+}$ 或 $Fe^{3+}$，也可以有 $Ni^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cu^{2+}$、$Cr^{3+}$、$Li^{+}$ 等离子，它们可以形成类质同象系列。在四面体片中除了通常出现的 Si、Al 置换外，也可以有少量的 $Fe^{3+}$。附加阴离子 $OH^{-}$ 可被 $F^{-}$ 所置换，但这种置换很少见，仅在锂蒙脱石中出现。

### 2.3.1 蒙脱石亚族（montmorillonite）

蒙脱石为单斜晶系，对称型 $2/m$，空间群 $C2/m$。其理想化学式为：$(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg,Fe)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2\cdot nH_2O$，置换八面体片中的 $Al^{3+}$ 者通常是 $Fe^{3+}$，置换其中的 $Mg^{2+}$ 通常是 $Fe^{2+}$。四面体片中的 Si 也可以被 Al 甚至少量的 $Fe^{3+}$ 所置换，但为量不大。层电荷主要来自于八面体中的类质同象置换，蒙脱石晶体结构示意图见图 2.2。天然产出的蒙脱石，其层间阳离子通常以 $Ca^{2+}$ 为主，称为钙质蒙脱石，如果以钠为主，则称为钠质蒙脱石。层间水的含量不定，随所在环境的温度、湿度及层间阳离子的不同

而不同。蒙脱石可以进一步划分为两种类型，即切托型（cheto）和怀俄明型（wyoming）。切托型蒙脱石的化学式为：$[(Al_{1.38}Fe^{3+}_{0.09}Mg_{0.54})O_{10}(OH)_2]^{0.60-}(Ca_{0.30})^{0.60+}$。切托型蒙脱石含Mg较多，八面体片中有1/4的Al被Mg替代，具有低膨胀性，高层电荷的钙质蒙脱石。怀俄明型蒙脱石的化学式为：$[(Al_{1.64}Fe^{3+}_{0.15}Fe^{2+}_{0.05}Mg_{0.19})O_{10}(OH)_2]^{0.31-}(Na_{0.31})^{0.31+}$。怀俄明型蒙脱石含Mg很少，具有高膨胀性，低层电荷的钠质蒙脱石。蒙脱石的阳离子交换容量在70～130mmol/100g之间，其中约有80%是源于晶体结构中的类质同象置换，20%是由于晶层表面的负电荷。交换性阳离子主要是$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Na^{+}$、$H^{+}$，随形成的环境条件而异。

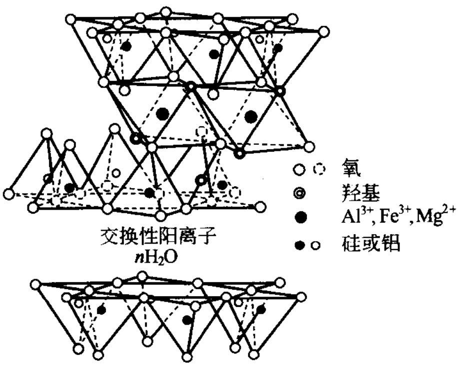



图 2.2　蒙脱石晶体结构示意图

蒙脱石是斑脱岩、膨润土和漂白土中最主要的组成矿物，是由基性火山岩特别是基性火山凝灰岩和火山灰风化而成。在低温热液蚀变过程中相当于低温蚀变的热泉作用，也能形成蒙脱石。在形成时要求富Mg贫K和pH值较高的碱性环境，因此所在地区的雨量不能过多。许多沉积的或变质的黏土质岩石中也含有大量的蒙脱石。

### 2.3.2　皂石亚族（saponite）

皂石是典型的三八面体蒙皂石，一般的结构式为：$[Mg_3(Si_{3.7}Al_{0.3})O_{10}(OH)_2]^{0.3-}(M)^{0.3+}$（“M”代表可交换性阳离子）。其八面体阳离子主要为$Mg^{2+}$，其次为$Fe^{3+}$和$Al^{3+}$，也可以

是 $Zn^{2+}$、$Cu^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Ti^{4+}$、$Mn^{2+}$、$V^{3+}$ 等，有时它们的含量还相当多。皂石的层电荷来自四面体中的 $Al^{3+}$ 对 $Si^{4+}$ 的置换。形成于碱湖环境的皂石基本上主要是纯镁变体，由镁质火山岩蚀变而成的皂石含有较多的置换八面体阳离子 $Mg^{2+}$ 的 $Fe^{3+}$ 和 $Fe^{2+}$，因此可以称其为铁皂石。

### 2.3.3 蒙脱石 X 射线衍射特征

蒙脱石矿物没有三维有序的晶体，因而没有单晶结构资料。蒙皂石族矿物以其 2∶1 结构层无序堆积为特征，这种无序的堆积使得蒙皂石基本没有明显的多型。其晶体结构是通过相似矿物类比或用电子衍射方法得到的。蒙脱石结构层中阳离子类质同象置换引起的畸变、层间离子的种类、湿度对层厚 $d_{001}$ 的影响和层堆垛等问题在 XRD 图上均有所反映。蒙脱石的 X 射线衍射图上常见的是（001）反射。蒙脱石的定向片在相对湿度 40%～60%时，含二价层间阳离子（$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$）蒙脱石的特征峰为 1.4～1.55nm，钠质蒙脱石的特征峰为 1.25nm。造成 $d_{001}$ 不同的原因是层间水分子层数的差异，前者为二层水，后者为一层水。根据 $d_{001}$ 值基本上可以鉴别钙、钠质蒙脱石的属性。苗春省（1984 年）提出 $d_{001}$ 在 1.2～1.3nm为钙基蒙脱石，在 1.3～1.4nm 为钠钙基蒙脱石，在 1.4～1.5nm 为钙钠基蒙脱石，在 1.5～1.6nm 为钙基蒙脱石。蒙脱石的 $a$ 轴、$b$ 轴长和 $\beta$ 角的变化，在（$hk$）带的 $d$ 值上可以得到反映，但由于这种变化是微小的，因此（$hk$）带的 $d$ 值的变化也很小。蒙皂石矿物的 X 射线衍射图谱以宽散的非基面衍射序列为特征，这些非基面衍射往往向高角度一边不对称，常见的（$hk$）衍射序列为 0.451～0.459nm（02；11）、0.261nm（13；20）、0.170nm（15；24；31）和 0.143～0.150nm（06；33）。此外，蒙皂石族矿物的（060）峰是一个重要的衍射峰，其 $d$ 值的大小可以划分蒙皂石族矿物的类型（Wilson，1987 年），二八面体的蒙脱石类 $d_{060}=0.149\sim0.151$nm，三八面体的皂石类 $d_{060}=0.153\sim0.155$nm，绿脱石的（060）峰介于两者之间，在 0.152nm 附近。

蒙脱石甘油及乙二醇饱和样品的 XRD 图上均清楚地显示出

(001)～(006) 的基面衍射峰（3°～64°范围内）。由于样品层间吸附了两层有机分子，故晶层增厚，各级基面的 $d$ 值均有增大。甘油饱和的 $d_{001}$ 值为 1.77～1.78nm 左右，平均层厚为 1.759～1.789nm。乙二醇饱和的 $d_{001}$ 值略小，为 1.7～1.73nm 左右。镁饱和样出现奇数基面的反射，XRD 图表现出良好的有序性，$d_{001}$ 值为 1.512～1.538nm；钾饱和样出现偶数基面的反射，XRD 图表现出有序性较差，$d_{001}$ 值为 1.227～1.284nm；550℃加热后，由于层间水的脱出，层间闭合，晶层收缩至 0.977～1.037nm，XRD 图上奇数、偶数基面的反射都有出现。镁、钾及 550℃处理的样品层厚，反映它们的层间分别存在二层、一层及无水分子。

蒙脱石具有湍流结构，晶体薄而细小，所以它属于结构无序的矿物。Biscaye（1965 年）提出了用 $V/P$ 参数表征蒙脱石的结晶度 (crystallinity)，也即 $c$ 轴的有序度。它是一个观测值，$V$ 表示乙二醇处理的蒙皂石 1.7nm 峰高角度一侧的谷深，$P$ 表示 1.7nm 峰的净高度。$V/P$ 值愈接近 1，矿物 $c$ 轴的有序度愈好，接近 0 时有序度很差。Thorez（1974 年）据乙二醇化蒙脱石的 1.7nm（001）、0.86nm（002）、0.54nm（003）衍射峰的锐度、对称程度和强度，将有序度（结晶度）分为五级。其中相应于 $V/P>0$ 的结晶较好的矿物又细分为三级；$V/P=0$ 的为第四级；$V/P<0$ 的，即结晶极差的被划为第五级。李佩玉（1988 年）提出了测定 $b$ 轴有序度的方法及某些应用。$b$ 轴的有序度是采用粉末 X 射线衍射法测量 (02) 反射峰形的不对称程度。蒙脱石中基本结构层中异价阳离子置换及活化引起八面体 $Al^{3+}$ 的溶出均会造成结构畸变，这种又反映在 $b$ 轴有序度的变化上。从这一设想出发，提出以 (02)[实际上还应包括（11，1$\bar{1}$)] 带的峰高（$H$）与 2/3 高处的宽度（$W$）之比 $H/W$ 定义为 $b$ 轴有序度的指数。$H/W$ 值（KCPS/2$\theta$）越大，$b$ 轴有序度越高，反之，有序度越低。

### 2.3.4 蒙脱石矿物的热分析

热分析方法的种类很多，国际热分析协会（ICTA）把至今出现的热分析方法归纳为九类十七种，在这些分析方法中，热重法、

差热分析（DTA）法和差示扫描量热法是应用最广的热分析方法。差热分析法是根据矿物在加热过程中所发生的脱水、分解、氧化、同质多象转变过程中所伴随的吸热或放热反应的能量变化来鉴定和研究矿物的一种方法。

蒙脱石的理论组成是 $SiO_2$ 为 66.7%，$Al_2O_3$ 为 28.3%，属于羟基组成的结构水占 5%。蒙脱石具有负电性，因而可吸附交换性阳离子和极性分子。在含水介质中，交换性阳离子往往以水化离子的形式被晶层表面吸附，造成晶格沿 $c$ 轴方向膨胀，处于晶层底面排列的偶极水和交换离子吸附的水化膜（相当于 3～10 个水分子的厚度）组成层间吸附水，其逸出的难易程度和阳离子电动电位有关，蒙脱石吸附的水量取决于层间的交换性阳离子水化能，阳离子水化能的排列顺序为：$Al^{3+}>Mg^{2+}>Ca^{2+}>Ba^{2+}>Li^{+}>Na^{+}>K^{+}>Cs^{+}$。

蒙脱石 DTA 曲线的一般特征是，在 135～215℃有一个大而宽的低温吸热谷，即第一吸热谷，主要是脱出吸附水和层间水，谷面积的大小及形状在某种程度上反映了蒙脱石吸水、脱水性状。通常，第一吸热谷宽大的蒙脱石水分含量越多，黏性也越大。饱和阳离子和与样品平衡的相对湿度是决定该吸热谷的大小、形状和温度的两个基本因素。不同的阳离子具有不同的水化能，当层间可交换性阳离子为 $Na^+$、$K^+$、$H^+$ 和 $Li^+$ 等一价阳离子时，该吸热谷为单一吸热谷，钠质蒙脱石是典型的单谷，层间吸水量小，故吸热谷面积也小，层间水失重约 13%左右。当层间可交换性阳离子为 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$Ba^{2+}$ 等二价阳离子时，该吸热谷则由双吸热谷或三个吸热谷组成，钙蒙脱石为典型的复谷，吸热谷分别在 92～105℃和173～191℃，层间吸水量大，吸热谷面积也大，层间水失重约15%～20%之间；一般情况下，蒙脱石中 $Na^+$ 与 $Ca^{2+}$ 含量之比大于或等于 1/3 时，DTA 曲线上的第一吸热谷呈单谷，为钠型蒙脱石，当蒙脱石中 $Na^+$ 与 $Ca^{2+}$ 含量之比小于或等于 1/3 时，DTA 曲线上的第一吸热谷呈复谷，为钙型蒙脱石。镁蒙脱石也是典型的复谷，吸热谷特征类似于钙蒙脱石；铝（氢）质蒙脱石总体是一种近于单谷的复谷，附加谷温度在 125℃左右，比钙质蒙脱石低得多，说明其键力比钙离子对水的键

力要弱，层间水失去量达15%～16%。钙质蒙脱石的吸热特征与贝得石和绿脱石一致，它们的层间也为钙离子。

在550～750℃左右，差热曲线上出现脱羟吸热谷，也即第二吸热谷。此时，脱出结晶水，但不发生明显的非晶质化，虽然失去了结构羟基水，但还保持层结构格架，只是结构发生歪扭，蒙脱石的特性也丧失。这一温度反映了蒙脱石热稳定性的大小，是评价其耐热性能的尺度。贝得石的吸热温度在510～570℃，低于蒙脱石100℃左右，这是区别蒙脱石的标志，系四面体Al替代Si，导致结构畸变、键力降低所致；绿脱石的脱羟温度为470℃，远低于蒙脱石和贝得石，系八面体高铁所致。另外，从蒙脱石DTA曲线上第二吸热谷的形态，还可反映出参与晶格置换阳离子的种类和数量多少。影响蒙脱石脱羟温度变化的主要因素是八面体的阳离子组成和矿物结晶度（王鸿禧，1980年）。由于蒙脱石的八面体层中的$Al^{3+}$部分为$Fe^{3+}$、$Fe^{2+}$、$Mg^{2+}$所置换，而在四面体层中，$Si^{4+}$被$Al^{3+}$所置换的量是很少的，这类类质同象置换使晶体发生畸变，晶格中的应力分布不均匀，因此，随着八面体中总的($Fe^{3+}+Fe^{2+}+Mg^{2+}$)替代量增加，蒙脱石脱羟温度降低，而随着八面体$Al^{VI}$量的增加，蒙脱石脱羟温度增高。$Fe^{3+}$对脱羟温度影响更加显著，高铁蒙脱石脱羟温度低；低铁蒙脱石，脱羟温度高。蒙脱石脱羟温度还与矿物的有序度关系密切，大量新时代较无序的蒙脱石脱羟温度在500～550℃之间。

蒙皂石的第三吸热谷位于850～950℃，标志着蒙脱石结构的解体，生成无水蒙脱石，呈非晶质体。900～1100℃的放热峰标志着尖晶石、堇青石、石英、方英石等新相的形成。蒙脱石的这种高温分解和相变反应的峰谷，大致可以分为四种类型：(a)吸热谷、放热峰分离型，温差97～148℃；(b)吸热谷、放热峰相连型，温差38～85℃；(c)只有放热峰而无吸热谷型；(d)只有吸热谷而无放热峰型。加藤忠藏（1961年）总结了蒙脱石阳离子对反应的影响。即低铁（0.07～0.50）高镁（0.32～0.75）蒙脱石（Cheto型）形成第一种类型；低镁（0.08～0.45）高铁（0.07～0.50）蒙脱石（Wyoming型）形成第二种类型；而第三种类型则比第二种

类型具更低的镁（0.06～0.27）和稍高的铁（0.17～0.45）。而第四种类型则没有明显的规律性。

### 2.3.5 蒙脱石矿物的红外分析

红外吸收光谱是一种常用于结构分析和化学组成分析的物理方法。20世纪50年代以后在矿物，特别是黏土矿物的分析、研究领域逐步得到广泛地应用。红外吸收光谱是矿物波谱分析方法的一种，它是研究频率范围在200～4000$cm^{-1}$的电磁辐射使物质出现吸收光谱的现象。红外吸收光谱是由于分子中的振动能级或转动能级发生跃迁而产生的一种吸收谱，它反映了晶格内所有原子的振动行为，在一定条件下，某些简正振动主要取决于某一特殊的基团或化学键的特征振动。当基团或化学键所处的化学环境发生变化时，特征吸收频率及强度往往会发生变化，因此，研究这种频率及吸收强度的变化可获得基团或化学键所处的分子环境。每一种黏土矿物都有自己的特征吸收带，此外，特征吸收峰的位置和强度除了与组成黏土的各原子质量和化学键的性质有关外，还和黏土矿物的结构有关，因此两种矿物只要组成分子的原子量不一、或化学键性质不同、或结构有差异，都会使得到的红外光谱不一样。所以红外光谱可以用于黏土矿物的分析和鉴定。

蒙脱石中既有四面体类质同象置换，也有八面体类质同象置换，前者是$Al^{3+}$（少量$Fe^{3+}$）替代$Si^{4+}$，后者是$Fe^{3+}$和$Mg^{2+}$替代$Al^{3+}$。类质同象置换使蒙脱石有序度降低、结构不完整性加大。与无类质同象置换的叶蜡石相比，蒙脱石的红外吸收峰明显宽化。低铁蒙脱石，即Cheto型蒙脱石具有典型的宽化3622$cm^{-1}$ OH基伸缩振动吸收峰。Cheto型蒙脱石的另一个典型特征是，OH基弯曲振动峰分解良好，分别位于915$cm^{-1}$（AlAlOH）和840$cm^{-1}$（AlMgOH）。Wyoming型蒙脱石中，部分八面体$Al^{3+}$被$Fe^{3+}$替代，因此，与不含铁的蒙脱石的红外光谱相比，除了吸收峰的位置有少量偏移外，还存在有890$cm^{-1}$的OH基弯曲振动吸收峰（$AlFe^{3+}OH$）。在蒙脱石矿物中，随着八面体中$Fe^{3+}$对$Al^{3+}$的替代的增加，$AlFe^{3+}OH$弯曲振动吸收峰从890$cm^{-1}$逐渐移至870$cm^{-1}$，当其中的铁质足以形成类似

于绿脱石中的 $Fe^{3+}Fe^{3+}OH$ 时，这个吸收峰便移至 $815cm^{-1}$ 的位置上。$815cm^{-1}$ 的 $Fe^{3+}Fe^{3+}OH$ 弯曲振动吸收峰是绿脱石的特征吸收峰。因此，OH 基伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰的位置随 $Fe^{3+}$ 含量的增加向低波数方向的迁移是鉴定样品中是否含有铁蒙脱石的重要特征。表 2.1 是蒙脱石主要吸收谱峰的表征。

**表 2.1 蒙脱石主要吸收谱峰的表征**

| 波数/$cm^{-1}$ | 谱 峰 归 属 | 波数/$cm^{-1}$ | 谱 峰 归 属 |
| --- | --- | --- | --- |
| 3015～3630 | 羟基键(Al-OH)伸缩振动 | 约 890 | $Fe^{VI}$-OH 弯曲振动 |
| 3420～3430 | 水分子伸缩振动 | 约 840 | $Mg^{VI}$-OH 弯曲振动 |
| 1635～1645 | 水分子弯曲振动 | 520～535 | Si-O-$Al^{VI}$ 弯曲振动 |
| 1030～1050 | Si-O-Si 键伸缩振动 | 约 470 | Si-O-Si 弯曲振动 |
| 约 915 | $Al^{VI}$-OH 弯曲振动 | | |

钙蒙脱石的 Si—O—Si 伸缩振动为一单峰，在 1030～$1050cm^{-1}$ 左右，这是由于钙、镁、铝等离子的强水化性而加强蒙脱石层表面与水的氢键作用，使 Si—O 键吸收减弱，以致消失，从而导致 Si—O 及 Si—O—Si 吸收简并；MgAl—OH 吸收峰较弱，在 $796cm^{-1}$ 左右；$470cm^{-1}$ 吸收峰可能为 Si—O—Fe 引起；$525cm^{-1}$ 附近的吸收峰由 Si—O—Mg 引起。钠质蒙脱石的 Si—O—Si 伸缩振动分裂为双峰，在 $1040cm^{-1}$ 及 $1090cm^{-1}$ 附近，钠化改性及天然钠蒙脱石都显示这一特征。这是由于钠离子水化作用弱于钙、镁、铝等离子，减弱了蒙脱石层表面与水形成的氢键作用，使钠蒙脱石的 Si—O 及 Si—O—Si 吸收增强，引起 Si—O—Si 与 Si—O 的分裂。此外，钠蒙脱石 792～$799cm^{-1}$ 处的 MgAl—OH 吸收强度特别大，可能与弱的水化离子导致 H—O—H…OHMgAl 氢键的减弱有关。

## 2.4 云母-伊利石

### 2.4.1 黑云母、金云母基本结构

黑云母、金云母的化学成分通式可用 $K(Mg,Fe)_3[Si_3AlO_{10}](OH)_2$ 表示。$C2/m$。$a_0\approx0.531nm$，$b_0\approx0.92nm$，$c_0\approx1.022nm$，$\beta\approx100°$。三八面体结构。八面体层阳离子中 $Mg^{2+}$ 和 $Fe^{2+}$ 之间可

呈完全类质同象。按照习惯，$Mg^{2+}$ ：$Fe^{2+}$ ＞2：1 时为金云母，$Mg^{2+}$ ：$Fe^{2+}$ ＜2：1 时为黑云母。在自然界中常常有一部分（$Mg^{2+}$，$Fe^{2+}$）被 $Al^{3+}$、$Fe^{3+}$、$Ti^{4+}$ 和 $Mn^{2+}$ 所替代。

云母族矿物的晶体结构是由八面体片夹在两个[(Si,Al)$O_4$]四面体片之间组成结构层。[(Si,Al)$O_4$]四面体共 3 个角顶相连成六方网孔，四面体活性氧朝向一边。羟基位于六方网孔中央，并与活性氧位于同一平面上。结构层中上、下两四面体片活性氧相对，并沿 $a$ 轴方向位移 $a_0/3$（约 0.17nm），使两层的活性氧和羟基呈最紧密堆积，$Mg^{2+}$、$Fe^{3+}$ 等充填在所形成的八面体孔隙中，此称云母结构层。由于四面体片中的 $Si^{4+}$ 有 1/4 为 $Al^{3+}$ 所代替，使结构层内出现剩余负电荷，为了达到电价平衡，结构层之间须有较大的阳离子（如 $K^+$）存在。

云母族矿物的多型是由结构单元层堆积方式的不同而构成。由层间 $K^+$ 离子所连接的两相邻的[(Si,Al)$O_4$]四面体片，其原子的位置（亦即六方网孔）是相互对应的。而且，当相邻的结构单元层内的堆积矢量（$a_0/3$）相对旋转 60°或 60°的倍数时，上述六方网孔相互对应的特点并不因此而改变，因此就形成了云母的不同多型变体。显然云母多型变体的 $c_0$ 大小主要取决于结构单元层的重复周期数，一般为 1.0nm 或 1.0nm 的倍数。金云母-黑云母常见的多型是 1M。云母矿物的晶体结构示意图见图 2.3。

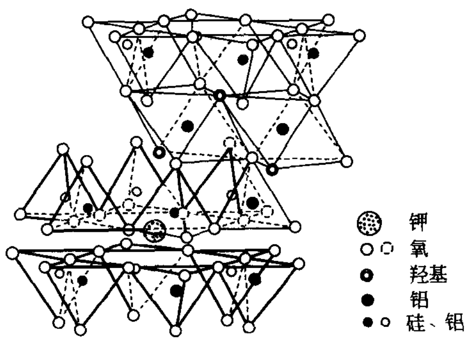



图 2.3 云母的晶体结构示意图

### 2.4.2 黑云母、金云母的 X 射线衍射特征

黑云母与金云母的结构和化学成分都很类似，因此它们的 X 射线衍射图比较相似。它们的化学成分差别主要在八面体片 Mg 和 Fe 的相对含量上。由于镁和铁的原子散射因子相差较大，反映在 X 射线衍射图上黑云母与金云母的 001 系列衍射峰的相对强弱不同。通常金云母的 001 峰最强，003 次之，002、004、005 都很弱。黑云母的 003 峰最强，001 次之，004、005 为中等强度，002 最弱。因此在理论上最好用 $I_{001}/I_{003}$ 的强度比值来区分黑云母与金云母。谢应雯、张玉泉（1987 年）利用 $I_{004}/I_{005}$ 比值来区分不同类型黑云母。当 $I_{004}/I_{005}<0.71$ 时为富镁黑云母，0.71～0.84 之间为镁黑云母，>0.84 为富铁黑云母。其原理就是利用镁和铁的原子散射因子不同。

由于黑云母和金云母都属于三八面体型，故 $d_{060}=0.152\sim0.155$nm。当黑云母中 $Fe^{3+}$ 含量较高时，会处于二八面体与三八面体过渡型，其 $d_{060}$ 会变小。

### 2.4.3 黑云母、金云母的红外光谱

黑云母、金云母的红外光谱可以近似地分成以下各组成单元来讨论：羟基团、硅酸盐阴离子、八面体阳离子和层间阳离子。各组成单元大致的范围如下。

羟基团：OH 伸缩振动　　$3400\sim3750cm^{-1}$

　　　　OH 弯曲振动　　$600\sim950cm^{-1}$

硅酸盐阴离子：伸缩振动　　$700\sim1200cm^{-1}$

　　　　　　　弯曲振动　　$150\sim600cm^{-1}$

八面体阳离子：　$<400cm^{-1}$

层间阳离子：　$<150cm^{-1}$

其中对羟基振动了解最充分，其频率变化是羟基环境的灵敏指示剂。

#### 2.4.3.1 羟基团

羟基伸缩振动频率受到与羟基配位的八面体阳离子的影响，受云母中层间阳离子的影响，还受四面体晶格环境的配置与电荷分布

的影响。在三八面体系列中，前两个因素是主要的。在严格的三八面体中，—OH 垂直层面，只有一个振动频率，$Mg_3OH$ 为 $3710cm^{-1}$。若 $Mg^{2+}$ 被其他二价阳离子取代时，可以区分出四个伸缩频率，比如在富镁黑云母中的 $Mg_3OH$ $3710cm^{-1}$、$Mg_2AlOH$ $3665cm^{-1}$、$Mg_2Fe^{3+}OH$ $3645cm^{-1}$ 和 $MgFe_2^{3+}OH$ $3602cm^{-1}$。但用 $Al^{3+}$ 取代 $Si^{4+}$，则与铝直接配位的氧上产生一个负电荷，必然使晶格发生畸变，以适应较长的键。这种效应使—OH 伸缩吸收峰显著加宽，以致在金云母中谱带宽度为 $25cm^{-1}$。在黑云母中，因谱带加宽，要分出与不同的八面体阳离子配位的单个吸收峰是困难的。

天然金云母的—OH 伸缩频率比较简单，一般有 $Mg_3OH$ $3710cm^{-1}$ 和 $Mg_2AlOH$ $3665cm^{-1}$ 两个吸收峰。天然黑云母在 $3620cm^{-1}$、$3590\sim3600cm^{-1}$ 和 $3540\sim3560cm^{-1}$ 附近产生三个宽的、但是分得开的极大值。然而，对引起这三个分谱带中任何一个分谱带的八面体基团的认识不一致。Vedder（1964 年）把 $3620cm^{-1}$ 的谱带归于 $M_2^{2+}OH$，$3600cm^{-1}$ 谱带归于 $M^{2+}M^{3+}OH$ 和 $3550cm^{-1}$ 谱带归于 $M_2^{3+}OH$，这里 $M^{2+}$ 是 $Mg^{2+}$ 或 $Fe^{2+}$，$M^{3+}$ 是 $Al^{3+}$ 或 $Fe^{3+}$。而 Farmer（1971 年）认为 $3600cm^{-1}$ 谱带与 $Fe^{2+}$ $Al^{3+}$ 离子对有关，$3550cm^{-1}$ 谱带与 $Fe^{2+}$ $Fe^{3+}$ 离子对有关，而 $3600cm^{-1}$ 谱带可能是由 $Mg^{2+}$ $Al^{3+}$ 对引起的。

在含铁量中等或更高的黑云母中，几乎总存在一些空位，因此一些羟基仅与两个阳离子配位，这些羟基的取向几乎与层面平行，因此具有红外二向色性。

—OH 的弯曲振动资料不多，相对来说也没有伸缩振动重要。金云母的 $Mg_3OH$ 弯曲振动频率为 $600cm^{-1}$。

2.4.3.2 硅酸盐阴离子

八面体中阳离子互相取代对 $1000cm^{-1}$ 和 $450cm^{-1}$ 处主要的Si—O 吸收位置没有多少影响，可是却使 $500\sim900cm^{-1}$ 区间的光谱具有明显的差别。这些差别至少可以用来大致区分这些云母的成分。

金云母中 $820cm^{-1}$、$730cm^{-1}$ 和 $660cm^{-1}$ 附近的振动大概与

O—Al 振动有关，其中 $820cm^{-1}$ 对八面体阳离子的性质特别敏感。若 $Fe^{3+}$ 取代 $Mg^{2+}$ 会使 $820cm^{-1}$ 位移到 $770cm^{-1}$。红外光谱也可以显示 $Al^{3+}$ 和 $Fe^{3+}$ 在四面体和八面体位置间的分布情况。$Fe^{3+}$ 对 $Si^{4+}$ 的置换会引起 Si—O 伸缩谱带向低频方向的明显位移。

2.4.3.3　层间阳离子

云母中 $K^+$ 的面内振动在 $90cm^{-1}$ 附近产生一个中等强度的谱带，面外振动在 $154cm^{-1}$。若层间阳离子是 $Na^+$，比较轻的 $Na^+$ 比 $K^+$ 的振动频率高一些。

### 2.4.4　伊利石

伊利石在自然界分布广泛，它主要由陆源风化云母类矿物沉积而成。大陆硅铝岩风化，云母类矿物析出，在酸性地下水的作用下，云母中的钾析出，并进一步被水化，提高了表面悬浮力，因而可以被迁移到很远的水盆地中沉积下来。与伊利石相伴沉积的矿物最常见的是蒙脱石，因为蒙脱石也有很好的悬浮力，它们即使不是来自同一陆源区，但它们可以在同一汇水盆地相伴沉积。高岭石一般只能在淡水盆地、滨海相或泻湖沼泽相沉积。而在咸水相中只能暂时存在，久之，高岭石的八面体中的 $Al^{3+}$ 被碱性阳离子（$K^+$、$Mg^{2+}$、$Ca^{2+}$）取代，就会向蒙脱石、伊利石转化。以致伊利石页岩中高岭石非常少见。

这里我们所说的伊利石页岩，其中伊利石含量不应少于 60%，粉砂级石英、长石及其他黏土矿物含量不大于 40%，含膨胀层的矿物的量小于 20%。研究页岩中膨胀层的含量通常是用乙二醇处理的 X 射线衍射分析。

## 2.5　蛭石矿物

按照国际黏土矿物学会命名委员会（1991 年）的分类，将具有 2∶1 型结构，层间具有可交换的水化阳离子，层电荷数在0.6～0.9 之间的含水层状矿物定义为蛭石族。再根据八面体层的特征，将蛭石族进一步细分为三八面体型蛭石和二八面体型蛭石两类。

### 2.5.1 蛭石的形成机制

蛭石主要是由黑云母、金云母经风化或热液蚀变而成的。在这一过程中，并非简单地云母中的钾离子被其他水化阳离子所交换，而是伴随着结构和化学成分的变化。理论上黑云母、金云母的层电荷数是 1，而蛭石的层电荷数在 0.6～0.9 之间。要使层电荷数降低，一是可以使四面体中 Si/Al 比值增加，即降低四面体层片的负电荷，二是使八面体层片的正电荷增加。

V. C. Farmer（1971 年）等通过人工氧化黑云母模拟天然黑云母的风化过程，利用红外光谱探测其中发生的成分和结构的变化，得出存在下列两方面的变化：一是黑云母的八面体中 $Fe^{2+}$ 被氧化变成 $Fe^{3+}$；二是八面体中有丢失部分 $Fe^{3+}$ 的现象。前者使得八面体层的正电荷增加，最终导致层电荷数的减少。后者使三八面体型结构向二八面体型结构转变。这与实际情况相符。

A. W. Fordham（1990 年）通过对花岗片岩中黑云母风化产物前后成分的对比，得出存在下列两方面的变化：一是四面体层中部分 $Al^{3+}$ 被 $Si^{4+}$ 所取代，导致四面体层片中 Al/Si 比值降低；二是 $Al^{3+}$ 可以从四面体层转移到八面体层中，以补偿 $Fe^{3+}$ 和 $Mg^{2+}$ 丢失留下的空位。最终结果也会导致层电荷数的减少。

D'Espinoset 和 Fripiat（1991 年）用 $(NH_4)_2SiF_6$ 处理蛭石，发现四面体层中有 $Si^{4+}$ 取代 $Al^{3+}$ 以及八面体层中 $Al^{3+}$ 取代 $Mg^{2+}$ 的现象，总的结果导致 CEC 减少，即层电荷数减少。这个实验支持了 A. W. Fordham（1990 年）的看法。

对金云母的酸溶解实验也可用于了解金云母的风化过程。Kuwahara和 Aoki（1995 年）将金云母置于 NaCl＋HCl 溶液中，观察到元素的溶出顺序是 K＞Fe＞Mg，Al＞Si。这种顺序是由金云母的结构所控制的，即层间阳离子＞八面体阳离子＞四面体阳离子。而且观察到金云母可直接转变为蛭石，也可以先转变为金云母-蛭石间层矿物再转变为蛭石。该文作者认为这种差别是由于 $K^+$ 的丢失速率不同造成的。$K^+$ 丢失快，容易直接形成蛭石。$K^+$ 丢失慢，可先形成金云母-蛭石间层矿物，就像天然风化过程那样。

另外，羟基的取向对云母风化的难易有很大影响。在三八面体型结构中，羟基垂直于层面取向，—OH 的 $H^+$ 正对着层间阳离子，具有排斥作用，有利于层间阳离子移出，也就有利于转变为蛭石。在二八面体型结构中，羟基的取向与层面平行，—OH 的 $H^+$ 距离层间阳离子较远，排斥作用大大减弱，不利于转变为蛭石。

总而言之，黑云母、金云母转变为蛭石是一个很繁杂的风化过程。目前最一致的看法是存在水化、氧化、丢失 $K^+$ 和 $Fe^{3+}$。

**表 2.2　蛭石的化学成分**

| 编号 | 四面体阳离子 | | | 八面体阳离子 | | | | | | | 层电荷数 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Si^{4+}$ | $Al^{3+}$ | $Fe^{3+}$ | $Al^{3+}$ | $Fe^{3+}$ | $Fe^{2+}$ | $Ti^{4+}$ | $Mn^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | 总计 | |
| 1 | 2.84 | 1.04 | 0.12 | | 0.41 | | 0.05 | 0.01 | 2.53 | 3.01 | 0.61 |
| 2 | 2.85 | 1.15 | | 0.35 | 0.76 | 0.19 | 0.13 | 0.01 | 1.07 | 2.51 | 0.76 |
| 3 | 2.76 | 1.24 | | 0.21 | 0.93 | 0.12 | 0.13 | 0.01 | 1.17 | 2.57 | 0.70 |
| 4 | 2.77 | 1.23 | | 0.52 | 0.94 | 0.07 | 0.10 | | 0.80 | 2.43 | 0.71 |
| 5 | 2.70 | 1.30 | | 0.19 | 1.08 | 0.06 | 0.10 | 0.01 | 1.11 | 2.55 | 0.73 |
| 6 | 2.72 | 1.28 | | 0.16 | 0.97 | 0.12 | 0.12 | 0.01 | 1.21 | 2.59 | 0.73 |
| 7 | 2.66 | 1.34 | | 0.09 | 0.96 | 0.16 | 0.13 | 0.01 | 1.29 | 2.64 | 0.75 |
| 8 | 2.65 | 1.35 | | 0.10 | 0.99 | 0.15 | 0.12 | 0.01 | 1.27 | 2.64 | 0.74 |
| 9 | 2.86 | 1.14 | | 0.15 | 0.01 | | | | 2.83 | 2.99 | 0.97 |
| 10 | 2.92 | 0.46 | 0.62 | | 0.20 | 0.08 | 0.07 | | 2.68 | 2.97 | 0.78 |
| 11 | 2.84 | 1.01 | 0.15 | | 0.36 | | 0.07 | | 2.57 | 3.00 | 0.62 |
| 12 | 2.89 | 1.11 | | 0.07 | 0.03 | | 0.02 | | 2.92 | 3.04 | 0.88 |
| 13 | 2.81 | 1.10 | 0.09 | | 0.43 | | 0.11 | | 2.46 | 3.00 | 0.54 |
| 14 | 2.78 | 1.22 | | 0.10 | 0.01 | | 0.02 | | 2.94 | 3.07 | 0.90 |
| 15 | 2.90 | 1.06 | 0.04 | 0.05 | 0.54 | | 0.04 | | 2.12 | 2.75 | 0.92 |
| 16 | 2.72 | 1.28 | | 0.17 | 0.13 | 0.14 | 0.06 | | 2.50 | 3.00 | 0.86 |
| 17 | 2.72 | 1.28 | | 0.06 | 0.24 | 0.03 | 0.08 | | 2.59 | 3.00 | 0.82 |
| 18 | 2.76 | 1.24 | | | 0.40 | 0.08 | 0.05 | | 2.47 | 3.00 | 0.74 |
| 19 | 2.89 | 1.04 | 0.12 | | 0.41 | | 0.06 | 0.01 | 2.53 | 3.01 | 0.65 |
| 20 | 2.82 | 1.18 | | 0.20 | 0.43 | | | | 2.36 | 2.99 | 0.54 |
| 21 | 2.81 | 1.10 | 0.09 | | 0.43 | | 0.11 | | 2.46 | 3.00 | 0.53 |
| 22 | 2.72 | 1.28 | | 0.06 | 0.24 | 0.03 | 0.08 | | 2.59 | 3.00 | 0.82 |
| 23 | 2.74 | 1.69 | 0.07 | | 0.40 | | 0.11 | | 2.49 | 3.00 | 0.58 |
| 24 | 2.90 | 1.10 | | 0.08 | 0.07 | | 0.02 | 0.01 | 2.81 | 2.99 | 0.93 |
| 25 | 2.84 | 1.16 | | 0.15 | 0.35 | 0.05 | 0.02 | | 2.29 | 2.86 | 0.90 |
| 26 | 2.88 | 1.12 | | 0.17 | 0.28 | 0.07 | 0.03 | | 2.36 | 2.91 | 0.79 |
| 27 | 2.95 | 1.05 | | 0.30 | 0.28 | 0.05 | 0.02 | | 2.18 | 2.83 | 0.77 |
| 28 | 2.89 | 1.11 | | 0.32 | 0.17 | 0.03 | 0.09 | 0.01 | 2.16 | 2.78 | 0.89 |
| 29 | 2.86 | 1.14 | | 0.30 | 0.32 | 0.03 | | | 2.02 | 2.87 | 0.78 |

黑云母、金云母转变为蛭石不是层间阳离子的简单交换，而是伴随着复杂的结构和化学成分的变化。蛭石的化学成分见表 2.2，此表是从公开发表的文献中收集了 29 个蛭石的化学成分。从表中可看出以下几点。

① 除了一个蛭石外，其他蛭石四面体中 $Si^{4+}/(Al^{3+}+Fe^{3+})$比值都小于 3，29 个蛭石的 $Si^{4+}/(Al^{3+}+Fe^{3+})$比值等于 2.36，而且这个比值的大小与层电荷的大小不相关。说明 Pordham（1990 年）提出的变化之一，即四面体层中部分 $Al^{3+}$ 被 $Si^{4+}$ 所取代，导致四面体层片中 Al/Si 比值降低的现象是不明显的。

② 蛭石中三价铁大大多于二价铁，说明云母向蛭石转化过程中氧化作用确实存在。

③ 八面体中镁含量高而铁含量低时，八面体阳离子总数越接近 3，为三八面体型。八面体中铁含量较高时，八面体阳离子总数偏离 3 较远，为二八面体与三八面体过渡型。说明确实存在八面体中铁丢失现象。

④ 镁含量很高时层电荷也很高。当 $Mg^{2+}$ 数大于 2.8 时，层电荷都在 0.9 以上，接近云母，说明金云母趋向于形成高层电荷蛭石，除非有大量的镁被铝替代。反过来镁低铁高时不一定层电荷就低（15# 和 27#），说明黑云母既可形成高层电荷蛭石也可形成低层电荷蛭石，关键取决于风化的程度。

### 2.5.2 蛭石的矿物学

蛭石与云母一样，也是 2∶1 型结构的层状铝硅酸盐矿物。但蛭石结构中的层电荷数 $x=0.6\sim0.9$，比蒙脱石（$x=0.2\sim0.6$）要高，比云母（$x=1$）要低。蛭石绝大多数属于三八面体型，特别是对于粗粒蛭石更是如此。但在沉积物和土壤中的黏粒蛭石有时为二八面体型或过渡型。

蛭石属单斜晶系，空间群：$Cc$ 和 $C2/C$，$a_0\approx0.535$nm，$b_0\approx0.925$nm，$c_0\approx1.445$nm，$\beta\approx97.12°$。其中 $c_0$ 变化最大，主要与层电荷数、层间阳离子类型和外界环境的湿度有关。蛭石的三维有序程度一般比云母要差，但比蒙脱石要好。而粗粒蛭石的有序程度又

比黏粒蛭石要好。

蛭石的结构化学式为 $XY_3Z_4O_{10}(OH)_2$，X 为层间阳离子，主要有 $Mg^{2+}$、$Na^+$、$Ca^{2+}$ 和 $K^+$，Y 为八面体阳离子，主要是 $Mg^{2+}$，亦可有 $Fe^{3+}$、$Fe^{2+}$、$Al^{3+}$、$Ti^{4+}$、$Mn^{2+}$ 和 $Cr^{3+}$，Z 为四面体阳离子，主要是 $Si^{4+}$、$Al^{3+}$，亦可有 $Fe^{3+}$ 和 $Ti^{4+}$。另外层间还有一定量的水分子。

蛭石的层堆垛类型与层电荷数、层间阳离子类型和外界环境湿度有关。已知蛭石有 11 种层堆垛结构，层堆垛类型与层间阳离子和相对湿度的关系见表 2.3。

**表 2.3　层堆垛类型与层间阳离子和相对湿度的关系**

| 层堆垛类型 | 层间阳离子 | $O_x$ | $O_y$ | $d_{001}$/nm | 相对湿度/% |
|---|---|---|---|---|---|
| $V_{I}$ | $Mg^{2+}$ | $-a/3$ | $b/3$ | 1.43～1.44 | 7～100 |
| $V_{III}$ | $Na^+$ | $-a/3$ | 0 | 1.485 | 52～100 |
| | $Ca^{2+}$ | | | 1.49～1.50 | 45～100 |
| $V_{V}$ | $Ca^{2+}$ | $-a/6$ | $-b/6$<br>$+b/6$<br>$-b/2$ | 1.46 | 20～45 |
| $V_{VI}$ | $Mg^{2+}$ | 0 | | 1.37 | 2～7 |
| $V_a$ | $Na^+$ | $-a/3$ | $+0.315b$<br>$-0.315b$ | 1.221 | 43～47 |
| $V_b$ | $Li^+$ | $-a/6$ | $+0.311b$<br>$-0.311b$ | 1.22 | 2～95 |
| $V_c$ | $Na^+$ | 0 | $+0.307b$<br>0<br>$-0.307b$ | 1.185 | 2～45 |
| $V_d$ | $Ba^{2+}$ | $-0.078$nm | $+0.270b$<br>$-0.270b$ | 1.22 | 2～55 |
| $V_e$ | $Ca^{2+}$ | 0 | $+0.294b$<br>$-0.294b$ | 1.145 | 0～2 |
| 1M | $K^+$ | $-a/3$ | 0 | 1.00 | 0～100 |
| $V_0$ | $Na^+$ | | | 0.98 | 0 |

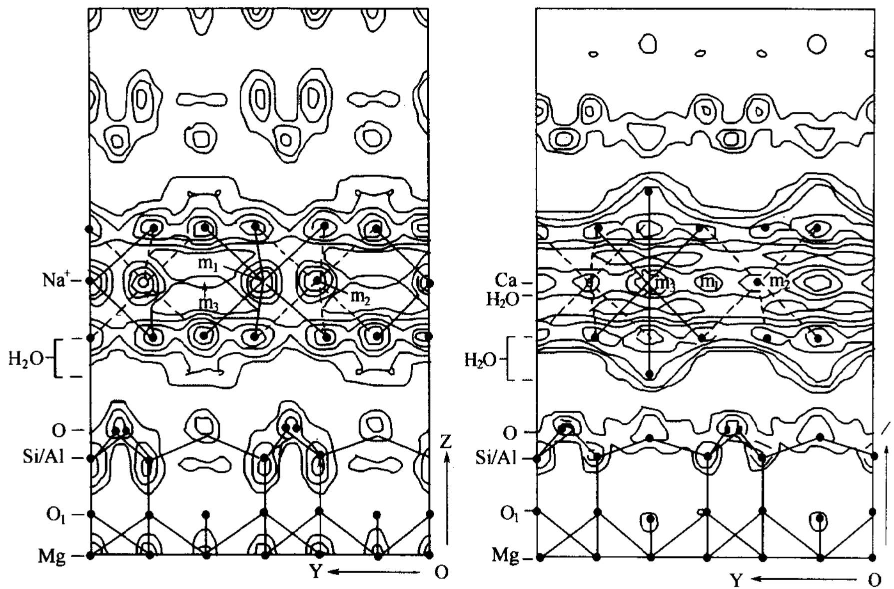
规则或半规则的层堆垛结构的存在说明，在蛭石中水化阳离子与表面氧（$Al^{3+}$取代$Si^{4+}$的四面体中）之间存在强烈的静电作用。层间阳离子在层间空间的定位情况受阳离子半径、电场强度和满足在$Al^{3+}$取代$Si^{4+}$的四面体附近电荷平衡的要求三个因素的影响。因此$Ca^{2+}$、$Na^{+}$和$Mg^{2+}$三者在蛭石层间空间的位置是有所区别的。研究表明，层间阳离子在层间有三种可能的位置，如图2.4所示$m_1$、$m_2$和$m_3$。$m_1$和$m_2$与周围的水分子成八面体配位，位于相对的硅酸盐层中两个四面体基面之间。$m_3$与周围的水分子成立方体配位，位于相对的硅酸盐层中双三角形的空隙之间。$Na^{+}$只占据$m_1$和$m_2$位置，而$Ca^{2+}$优先占据$m_3$位置，然后才是$m_1$和$m_2$位置。造成这样的差别按Slade等（1985年）的说法是$Ca^{2+}$的离子半径比$Na^{+}$大，足以占据由八个水分子组成的较大孔隙。而$Mg^{2+}$的占位情况又与$Ca^{2+}$、$Na^{+}$不同。$Mg^{2+}$通常与水分子六配位，但其离子半径很小，极化能力十分强，与水组成的带正电荷的多原子离子直接定位于硅酸盐层上的负电荷处，即铝四面体附近。由于铝在四面体层上的分布不均匀性，导致Mg-蛭石的三维有序程度不如Ca-蛭石和Na-蛭石。

### 2.5.3 蛭石的矿物谱学

#### 2.5.3.1 X射线衍射

由于蛭石是层状矿物，即使是粉末X射线衍射，001方向的衍射也比其他方向的衍射要强很多。蛭石的基本特征是001最强，其次是005，其他层面衍射较弱。这一点与绿泥石不同，绿泥石的一系列层面衍射的强度均近于相等。

蛭石的$d_{001}$值不是固定不变的，而是随蛭石的层电荷数、层间阳离子类型和外界环境的湿度变化而变化。一般是随着层电荷的减少、外界环境湿度的增加而$d_{001}$值增加。Suquet和Pezerat（1987年）研究了西班牙Santa Ollala的蛭石$d_{001}$值与层间阳离子类型和外界湿度之间的关系，蛭石$d_{001}$值与层间阳离子类型和外界湿度之间的关系见表2.4。




(a) Llano Na-蛭石

(b) Llano Ca-蛭石

图 2.4 蛭石(001)面上电子密度图

表 2.4 蛭石 $d_{001}$ 值与层间阳离子类型和外界湿度之间的关系

| 外界湿度/% | 0～2 | 20～45 | 45～100 |
|---|---|---|---|
| $d_{001}$/nm($Ca^{2+}$) | 1.145 | 1.46 | 1.492 |
| 外界湿度/% | 2～43 | 43～47 | 52～100 |
| $d_{001}$/nm($Na^{+}$) | 1.185 | 1.221 | 1.485 |
| 外界湿度/% | 2～7 | 7～100 | |
| $d_{001}$/nm($Mg^{2+}$) | 1.37 | 1.43 | |

可以看出，对于不同的层间阳离子，在不同的相对湿度下，蛭石的 $d_{001}$ 值变化很大，特别是 $Ca^{2+}$ 和 $Na^{+}$。而 $Mg^{2+}$ 在较大的相对湿度（7%～100%）范围内，其 $d_{001}$ 值保持在 1.43nm（14.3Å）左右，这也是为什么在鉴定蛭石时常常要将其转变成镁型蛭石的原因。

蛭石与蒙脱石、绿泥石的 X 射线衍射图相类似。通常的区别方法是将它们进行各种处理，然后观察 $d_{001}$ 值有无变化。蛭石和蒙脱石可以通过 $Mg^{2+}$ 饱和处理和乙二醇饱和处理的方法进行区分。蒙脱石经过这样的处理，晶格发生膨胀，$d_{001}$ 值增大为 1.7nm（17Å）左右，而蛭石的面间距基本保持不变，即 $d_{001}$ 值还是 1.43nm（14.3Å）左右。蛭石与绿泥石可以通过加热或铵盐处理进行区分。蛭石加热至 500℃后，1.4nm（14Å）反射移至 0.93nm（9.3Å），而绿泥石的 1.4nm（14Å）反射位置不变。用铵盐煮沸 5min，蛭石的 1.4nm（14Å）反射移至 1.05nm（10.5Å），而绿泥石的 1.4nm（14Å）保持不变。蛭石、蒙脱石和绿泥石的区别见表 2.5。

表 2.5 蛭石、蒙脱石和绿泥石的区别

| 矿物 | $d_{001}$/nm | | |
|---|---|---|---|
| | 自然样 | 乙二醇 | 500℃ |
| 蛭石 | 1.4 | 1.4 | 1.0 |
| 蒙脱石 | 1.4～1.5 | 1.7 | 1.0 |
| 绿泥石 | 1.4 | 1.4 | 1.4 |

黏土碎屑中的蛭石和黏粒级蛭石，若因结晶度和晶体结构的不完整性，层之间的键结合不牢固，可具有膨胀晶格的特点，这时实

际上蛭石表现为向蒙脱石过渡的情形。

2.5.3.2 红外光谱

典型的蛭石红外光谱在高频区，$3677cm^{-1}$为 Mg—OH 伸缩振动，$3400cm^{-1}$和$3200cm^{-1}$附近属于水分子的伸缩振动和泛频。与金云母的 Mg—OH 伸缩振动为$3710cm^{-1}$相比，蛭石的 Mg—OH 伸缩振动频率要低大约$35cm^{-1}$，这是由于金云母中与层间钾离子（它直接位于 O—H 轴上，在羟基的上方）有关的电场使金云母的 Mg—OH伸缩频率增高大约$35cm^{-1}$。蛭石的红外光谱在中低频比较简单。位于$1000cm^{-1}$附近的吸收带是蛭石的强谱带，它属于 Si—O—Si 键的伸缩振动。位于$680cm^{-1}$附近的吸收带属于 Si—O—Mg 的伸缩振动，而位于$465\ cm^{-1}$处的吸收带属于 Si—O 键的弯曲振动。

在蛭石中，表面电荷集中于 Al—O—Si 键合上的氧上，可是也有部分电荷转移到 Si—O—Si 键合的氧上。因此蒙脱石的 30～$3610cm^{-1}$谱带就不存在了。靠近$3400cm^{-1}$的主要吸收谱带对应着水的羟基，这种羟基涉及到与表面氧和其他水分子形成的氢键，对可交换的阳离子性质的依赖程度大于蒙脱石，因为直接与阳离子配位的水分子的比例较大，与 Si—O—Si 键合中的氧形成的氢键带有感应电荷，这种氢键在$3590cm^{-1}$附近产生一个弱的肩。

若蛭石有吸附水存在，则在$1630cm^{-1}$附近产生一个弯曲振动吸收谱。

2.5.3.3 魔角旋转核磁共振（MAS/NMR）

固态魔角旋转$^{27}$Al、$^{29}$Si 核磁共振谱已被成功地用来研究硅、铝在层状矿物中的赋存状况。已有的研究表明，$^{27}$Al NMR 能够直接了解铝的配位情况，而$^{29}$Si NMR 对层间物质的性质和四面体中铝的存在情况都很敏感。但对于蛭石，魔角旋转核磁共振分析工作做得很少，原因是魔角旋转核磁共振分析对样品有一定的要求，那就是要求样品含顺磁离子（比如 $Fe^{3+}$，$Fe^{2+}$，$Mn^{2+}$）要少。天然矿物中杂乱分布的顺磁离子会导致谱带宽化，对解释带来困难。而蛭石从金云母、黑云母变来，不可避免地继承了一定含量的铁，因此有关蛭石的 MAS/NMR 谱很少。

Thompson（1984年）给出了惟一的蛭石 MAS/NMR 谱。该蛭石来自 Texas 的 Llano 郡，全铁含量只有 0.3%，极适合于做 MAS/NMR 研究。图 2.5 给出了 Llano 蛭石的$^{27}Al$、$^{29}Si$ 核磁共振谱。在$^{29}Si$核磁共振谱中，于 $\delta=-84.6\times10^{-6}$，$\delta=-88.7\times10^{-6}$和 $\delta=-92.9\times10^{-6}$三处有非常好的共振，分别对应 Si 的三种环境：$Q^3$(2Al)，$Q^3$(1Al) 和 $Q^3$(0Al)。良好的信/噪比和窄的峰形与低的铁含量和高度有序有关。在$^{27}Al$ 核磁共振谱中，$\delta=64.4\times10^{-6}$对应四面体中的铝，表明绝大部分的铝存在于四面体中，只有极少量的铝存在于八面体中($\delta=2.1\times10^{-6}$)。

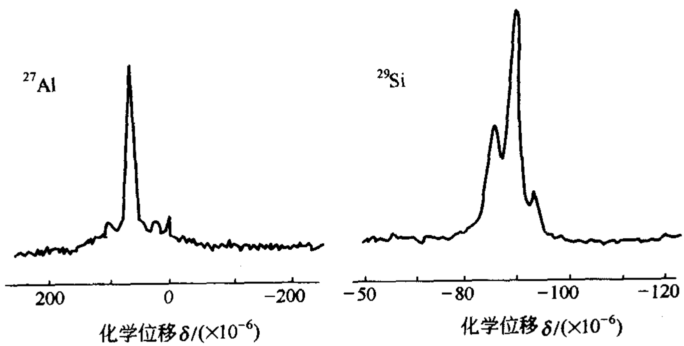



图 2.5　Llano 蛭石的$^{27}Al$、$^{29}Si$ 核磁共振谱

以上分析结果表明，铝在四面体中的分布是不均匀的，也是很复杂的。在所有的四面体位置上若以 $Si_{3.0}$：$Al_{1.0}$规则分布，则将在 $\delta=-88.7\times10^{-6}$[$Q^3$(1Al)]处产生一单峰。实际上任何一单个模型，即使是随机分布模型，都无法解释观察到的上述$^{27}Al$、$^{29}Si$ 核磁共振谱。

2.5.3.4　差热分析

蛭石的差热曲线基本上可以分为三段：(a) <300℃，这个区间为蛭石脱去吸附水和层间水；(b) 300～500℃，基本上无明显的热效应，黑云母在这一区间常常表现为一宽阔的放热峰，与二价铁氧化为三价铁有关，而蛭石中主要是三价铁，故无此放热现象；

(c)>500℃，这个区间为蛭石脱去结构水，结构破坏以及产生新矿物相——顽火辉石和橄榄石的形成。

虽然镁型、钙型和钠型蛭石都有两个吸热谷，反映层间都有两层水，但它们的位置和形状有所不同。钾型蛭石在83℃有一个弱的吸热谷，反映层间只有很少量的水存在。本人认为蛭石的脱水温度高低与层间阳离子的电荷/离子半径有关。因为水分子是极性分子，层间阳离子对水分子的吸附主要靠静电吸引，因此阳离子的电荷/离子半径比值的大小决定了对水分子吸附能力的大小，即水合能力的强弱。水合能力越强，越不容易失去水分子。从 $Mg^{2+}$、$Ca^{2+}$ 到 $Na^{+}$，电荷/离子半径比值从3.08、2.02减少到1.05，第一吸热谷从152℃、124℃减少到91℃，第二吸热谷246℃、223℃减少到240℃。$K^{+}$ 的电荷/离子半径比值最小（0.75)，它惟一的吸热谷在83℃。

另外，值得指出的是，钠型蒙脱石只有一个吸热谷，与钠型蛭石不同。钠型蛭石在外界环境湿度较大的情况下层间有两层水，有两个吸热谷，而在外界环境湿度较小的情况下层间只有一层水，也就只有一个吸热谷。

#### 2.5.3.5 热膨胀性质

蛭石还具有一些与其他黏土矿物不同的特殊热性质。当快速加热到高温时，蛭石在垂直解理方向上剥裂，使蛭石急剧膨胀为水蛭状，形成蠕虫状的多孔层间结构，冷却后仍保持其膨胀状态。这种膨胀性能被广泛用于制造轻质、隔热、保温、防火、吸音等硅酸盐材料，具有重要的工业利用价值。

蛭石能够受热膨胀的原因有两个：一是有层间水存在；二是蛭石一般具有较大的粒径。层间水在突然受高温作用下迅速汽化，而较大的粒径使其不能从容逸出，使得层间的水蒸气压急剧升高，最终超过层与层之间的结合力而将层撑开。两个因素缺一不可。比如蒙脱石也有层间水存在，但其受热不膨胀，是因为其粒径太小；金云母粒径可以很大，但其缺乏层间水，故受热也不膨胀。这也能解释下列现象：即层间水含量越高，蛭石粒径越大，升温速率越快，其热膨胀倍数就越大。

## 2.6 绿泥石

绿泥石（chlorite）是 2∶1 型含水的层状铝硅酸盐，与其他 2∶1型矿物不同的是，绿泥石结构单元层的层间域被带有正电荷的八面体片所充填，构成高温下稳定的 1.4nm 基本结构单元，绿泥石晶体结构见图 2.6。由于在层间羟基和上下 2∶1 层的基面氧之间形成了较强的氢键，所以，层间八面体片（或称氢氧化物片）具有高的热稳定性。但是，在低温条件下形成的绿泥石具有不完整的层间片。为了强调绿泥石与其他含层间物质的 2∶1 型层状硅酸盐的相似性，国际黏土研究协会命名委员会取消了绿泥石是 2∶1∶1 或 2∶2 型层的提法，也不再用“滑石层”与“水镁石层”的术语描述绿泥石结构。因为，滑石和水镁石矿物中的 Al 与 Mg 之间的替换是极其少量的，但在绿泥石中，Al 与 Mg 的替换却是它的基本特征之一。为了表示这些矿物的相似性，仍可沿用“似滑石层”（talc-like）和“似水镁石层”（bructite-like）的术语予以描述。绿泥石的化学组成通式为$(R_{6-y-z}{}^{2+}、R_y^{3+}\square_z)(Si_{4-x}R_x^{3+})O_{10}(OH)_8$，晶胞参数 $a=0.53$nm，$b=0.92$nm，$c\sin\beta=n\times1.42$nm，$\beta=97°$或

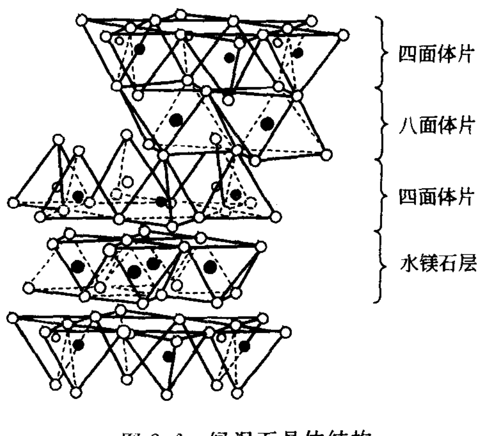



图 2.6　绿泥石晶体结构

90°，空间群：主要为 $C2/m$，$Cm$，$C1$，$C\bar{1}$。

由于绿泥石的化学成分非常复杂，结构中存在大量的类质同象替换，所以种属繁多。多年来，许多学者（Tschermak，Clarke，Dalmer，Gossner，Orcel，Winchell，Hollmond，Hey，Lepham，Foster 和 Philips 等）从绿泥石的组成、性质和结构等不同角度，对绿泥石矿物提出了各种分类方案，但是争议甚多。在 1978 年国际黏土研究协会名词术语委员会召开的会议上通过了简化的绿泥石晶体化学分类方案的建议。根据绿泥石结构中 2∶1 层中的八面体和层间八面体片的四种组合形式，即二者均为三八面体；二者均为二八面体；2∶1 层中八面体片为二八面体，而层间片为三八面体和 2∶1 层中八面体片为三八面体，而层间片为二八面体进行分类。在 1988 年由 Bailey 主编的“含水层状硅酸盐（hydrous phyllosilicates)”一书中也曾指出，AIPEA 委员会建议将绿泥石族划分为四个亚族：三八面体绿泥石（tri-tri)；二八面体绿泥石（di-di)；二八-三八面体绿泥石（di-tri）和三八-二八面体绿泥石（tri-di)。但是，1991 年由 Martin 和 Bailey 联合起草的 AIPEA 委员会关于修正黏土矿物分类的报告中又将绿泥石族依据八面体特征划分为三八面体、二八面体和二八-三八面体三个亚族，取消了三八-二八面体亚族。在自然界，大多数绿泥石属于三八面体绿泥石亚族，而其余两个亚族的绿泥石矿物要少得多。二八面体绿泥石的典型实例是顿绿泥石，二八-三八面体绿泥石的典型实例是锂绿泥石和须藤绿泥石。迄今，三八-二八面体绿泥石在全世界尚未发现。Dunn 等（1987 年）曾把在美国新泽西州 Franklin 矿中发现的 franklin-furnaceite 矿物作为三八-二八面体绿泥石进行了报道，但是，该矿物的归属尚未被确认。

人们早已注意到，绿泥石像其他层状硅酸盐一样，其单位晶胞中层的数目和层与层间的连结方式可以有所不同，形成多型结构，这一点反映在它们的 X 射线花样上。绿泥石的多型结构不仅在垂直于 $c$ 轴方向上存在重复堆垛层数的不同，如已发现的有一层，二层、三层、五层以及在我国河北省承德黑山阳起石矿中发现的十二

层等各种堆垛的多型，而且，在同一种堆垛中还可以因上下单元层的排列方式不同造成各种多型结构形式。因此，绿泥石的结构多型比高岭石矿物、叶蜡石、滑石乃至云母的结构多型都要复杂得多。自然界中大多数绿泥石均属于三八面体的一层堆垛结构。

Bailey 和 Brown（1962 年）曾根据层间八面体片与 2∶1 层的不同叠置方式推导出十二种规则的一层多型，实际上只可能存在六种，它分为四种基本类型，即Ⅰa、Ⅰb、Ⅱa 和Ⅱb。其中Ⅰ和Ⅱ分别表示层间八面体片的占位，在（010）面上观察，层间与 2∶1 层中八面体倾斜方向一致为Ⅰ型，相反的为Ⅱ型。a 和 b 表示结构单元层中上下 2∶1 层与层间八面体的相对位置，a 型是在（010）方向上观察，层间八面体阳离子与其上下四面体片中阳离子排在同一直线上，而 b 型则是层间阳离子与 2∶1 层中八面体阳离子排在同一直线上。迄今在自然界只识别出Ⅰa($\beta$=97°)、Ⅰb($\beta$=97°)、Ⅱa($\beta$=90°) 和Ⅱb($\beta$=97°) 四种多型，而Ⅱa($\beta$=90°) 和Ⅱa($\beta$=97°) 两种多型在自然界尚未被发现。实际上，自然界多数绿泥石还常具有无序堆垛（即单元层之间发生$\pm b/3$ 的位移），而又构成许多不规则的多型，如Ⅰba，Ⅱab 等。

在自然界发现的这四种多型中，以Ⅱb 多型绿泥石分布最为广泛。Bailey 和 Brown 曾对 303 个天然绿泥石样品进行鉴定，发现其中 80%属于Ⅱb 多型，它是正常的变质作用和高温矿床中的一种稳定多型。其他三种多型在自然界分布少得多，Ⅰa 型和Ⅰb 型似乎是在低温下结晶，可能是低温下的一种稳定形式。Hayes（1970 年）认为，Ⅰa 型出现在退变风化带，Ⅰb 型形成在成岩带，Ⅱb 型形成在 150～200℃的近变带。因此，研究绿泥石多型有重要的地质意义：(a) 可用作地温计，检测成岩作用和变质作用的梯度；(b) 可作为风化作用和热液影响的敏感指示剂；(c) 可指示沉积岩中黏土矿物，特别是砂岩中黏土基质的自生和碎屑黏土矿物比。

绿泥石是自然界重要的层状硅酸盐矿物，各种岩石中均有分布。在浅变质岩中，绿泥石是常见的组分。蚀变岩石中的绿泥石，一般是由岩浆岩中原来的含铁矿物如云母、蛭石、角闪石、石榴石

和橄榄石等受岩浆期后热液蚀变形成的。绿泥石也常见于伟晶岩和充填脉中，它也是基性岩和金属矿床围岩蚀变带中常见的矿物。大约70%～90%的沉积岩都含有绿泥石，可形成于成岩早期至浅变质作用阶段。某些低温结构多型（Ⅰa，Ⅰb）是成岩作用的特征，如在成铁岩石中的鲕绿泥石，多孔砂岩和砾岩胶结物中的绿泥石等。另外，在页岩、砂岩和土壤中，绿泥石多数是来自母岩风化的碎屑物质。我国赋存有上述各种产状的绿泥石，但多以肉眼可见的鳞片状及显微鳞片状产出。

### 2.6.1 三八面体绿泥石

三八面体绿泥石结构由理想组分为$(R^{2+},R^{3+})(Si_{4-x}R^{3+}_x)O_{10}(OH)_2$的带负电荷的2∶1层及与之规则交替的理想组分为$(R^{2+},R^{3+})_3(OH)_6$的带正电荷的层间片组成。除了这种静电相互作用外，已经发现每个层间片的羟基与其上下2∶1层的基面氧之间保持长氢键的关系。代替四面体中$Si^{4+}$的主要为$Al^{3+}$，有时为$Fe^{3+}$或$B^{3+}$。2∶1八面体片和层间八面体片的主要代替物为$Mg^{2+}$，$Fe^{2+}$，$Al^{3+}$和$Fe^{3+}$，但在特定类型中有$Cr^{3+}$，$Ni^{4+}$，$Mn^{2+}$，$V^{3+}$，$Cu^{2+}$或$Li^{+}$。

在大多数情况下，八面体$Al^{3+}$含量低，而其他三价阳离子如$Fe^{3+}$或$Cr^{3+}$代替$Al^{3+}$存在来平衡四面体片上的负电荷。如果八面体的三价阳离子的总数近似于四面体$R^{3+}$的数目，那么八面体的占位率近于6，如果八面体三价阳离子总数大于四面体$R^{3+}$的数目，则八面体总占位率就比6少，八面体三价阳离子多出四面体$R^{3+}$离子数的一半，剩余的八面体三价阳离子就以2/3的比率代替理想化学式中的两价阳离子。

福斯特的研究发现，四面体代替的范围是每四个四面体有0.55～1.66个$R^{3+}$，所导致的四面体片上的负电荷可以部分地由2∶1层八面体片的正电荷来补偿，更重要的是由层间片的正电荷来补偿。

在特殊类型中，$Fe^{3+}$存在的量与$Fe^{2+}$的量没有必然的联系。但是一般富$Fe^{2+}$的绿泥石趋于比贫$Fe^{2+}$的绿泥石含有更多的$Fe^{3+}$。因而在大多数情况下，除非它具有特殊的氧化指示，必须

主要地考虑 $Fe^{3+}$。福斯特（1964 年）根据分析结果发现，许多富 Fe 绿泥石贫 OH，但在这些分析中，三价 Fe 离子与过剩的氧基本无关。只在某些铁绿泥石中氧化和水化可以解释 OH 的不足。

单晶研究表明，大多数绿泥石具有规则的一层结构，或以明显的 $K=3n$ 反射和连续或部分条纹化的 $K=3n$ 反射为特征的不规则层序。因而一个 2∶1 层中的结构变化是允许的。

许多绿泥石的 $K=3n$ 的 X 射线衍射峰尖锐明显，而 $K\neq 3n$ 的衍射扩散不明确，这暗示着层和间层相对于相邻的 1.4nm 单位层的有关位置来说，虽然是不规则的，但仍保持氢键接触，而且通过沿三个假六次 $y$ 轴的 $\pm b/3$ 的位移而相互连接起来，把这种情况称为半随机堆垛。所有的半随机堆垛的对称情况可能都是三斜的。

贝利和布朗检查了约 303 个不同的绿泥石样品，结果如下：

| 多型结构 | 出现的样品数 | 多型结构 | 出现的样品数 |
|---|---|---|---|
| Ⅱb-偶　$\beta=97^{\circ}$ | 243 | Ⅰa-偶　$\beta=97^{\circ}$ | 10 |
| Ⅰb-奇　$\beta=90^{\circ}$ | 37 | Ⅱa-偶　$\beta=90^{\circ}$ | 0 |
| Ⅰb-偶　$\beta=97^{\circ}$ | 13 | Ⅱa-奇　$\beta=97^{\circ}$ | 0 |

根据上面统计的结果，80%为Ⅱb-偶 $\beta=97^{\circ}$，显然这种结构是最稳定的。Ⅰa 型和Ⅰb 型似乎是在低温下结晶的，它们在低温下可能是一种稳定型式。海斯（Hayes，1970 年）认为Ⅰa 型出现在退变风化带，Ⅰb 型形成在成岩带，Ⅱb 型形成在 150～200℃的近变带。

贝利斯（Bayliss，1975 年）提出三八面体绿泥石只保留四类的名称：即斜绿泥石（富 Mg）、锥绿泥石（富 Fe）、镍绿泥石（富 Ni）、锰绿泥石（富 Mn），而形容性的修饰词来指这四类中每一类的组分变化。

由于特征的 $K\neq 3n$ 反射强度弱，所以 X 射线粉晶衍射图通常不能区分每类结构中的半随机与规则堆积之间的差异，因而需要进一步根据单晶研究来确定。

### 2.6.2　二八面体绿泥石

二八面体绿泥石可以分为以下三种。

① 由一个二八面体与一个三八面体组成的绿泥石。这种绿泥

石也有两种情况：（a）由一个三八面体 2∶1 层与一个二八面体层间片组成，称为三二八面体绿泥石；（b）2∶1 层为二八面体，而层间片为三八面体，称为二三八面体绿泥石，实例为锂绿泥石和铝绿泥石，八面体阳离子总数为 5.00 个（以化学式为单位），$d_{001}$值在 1.49～1.51nm 之间。

② 由两个二八面体片组成的绿泥石称二二八面体绿泥石。实例为片硅铝石。八面体阳离子总数稍多于 4，主要为 $Al^{3+}$，$d_{001}$值在 1.49～1.50 nm 之间。

③ 结晶度不好，而具有发育不完全的层间物的层状硅酸盐。

现将锂绿泥石、铝绿泥石、片硅铝石分述如下。

2.6.2.1　锂绿泥石$(LiAl_4)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$

锂绿泥石是伟晶岩和热液脉中富锂矿物常见的蚀变产物。这种绿泥石每 4 个四面体有 3 个 Si 的恒量，第四个四面体为 Al，而 Al 有时又可被 B 或 Be 代替。锂绿泥石中八面体占位率近于 5.00，但有时可高达 5.35。八面体基本阳离子为 $Al^{3+}$，其主要代替物是 $Li^+$ 或其他一价碱性阳离子。已发现每 6 个八面体位中 Li 原子数从 1.5 可以变化到 0.75。有人认为这种绿泥石中锂含量可以更低。在某些种类中常出现少量八面体三价阳离子被代替的现象，阴离子中 $F^-$ 常代替 $OH^-$。贝利等人指出，锂绿泥石结构通常为在Ⅰa 结构单位基础上的两个层状堆垛序列中的一个。

2.6.2.2　铝绿泥石$(Al_{2.7}Mg_{2.3})(Si_{3.3}Al_{0.7})O_{10}(OH)_8$

基本上不含 Li 的二三八面体绿泥石被命名为铝绿泥石。目前发现这些 Al-Mg 绿泥石只作为细粒黏土伴随矿床产出。贝利等人描述其总组分近于$(Al_{2.7}Mg_{2.3})(Si_{3.3}Al_{0.7})O_{10}(OH)_8$。根据仅有的 X 射线粉晶衍射 $K=3n$ 的研究，认为是一个Ⅱb 层结构。他们发现这个 2∶1 层是二八面体层，并且含有两个 Al，而间层组分为 $Mg_{2.7}Al_{0.7}(OH)_6$ 的三八面体层。至于四面体和八面体的有序，即使存在，现有的方法也不能检测出来。他们报道了一个与 2∶1 层中的八面体片（厚 0.205nm）相比厚得多的间层片（0.215nm），并提出这种加厚可能是补偿一个三八面体间层和一个二八面体2∶1

层之间在水平距离方面潜在的矛盾所致。尽管存在加厚的间层，观察到的 0.4177nm 的层间域值仍比一个预期的相似同层电荷的三八面体绿泥石的层间域值小。很明显，这主要是由于这个类型中基氧面更接近层间物之故。

白水和干河岸（Shirozu and Higashi，1976 年）研究了日本北方的两个铝绿泥石样品（00l）粉末衍射，他们发现两个样品的间层片都比 2∶1 层中的八面体片薄（前者为 0.204nm 和 0.197nm，后者为 0.209nm 和 0.209nm）。他们指出，二八面体 2∶1 层以一个近似 $Mg_{0.3}Al_{0.7}$ 的组分代替和三八面体间层片中以一个近似（$Mg_{1.3}Al_{1.5}\square_{0.2}$）的组分代替可能缓解了这些样品中绿泥石的错合（misfit）问题。他们认为观察到的二八面体绿泥石的 $d_{001}$ 值比三八面体绿泥石的小，是由于前者具有较薄的 2∶1 层所引起，而不是由于层和层间物靠得太近造成的。

2.6.2.3　片硅铝石$(Al_{4+x/3}, Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_8$

直至目前，已发现的两个二八面体片的绿泥石只有片硅铝石。它的八面体阳离子总数介于 4.27～4.29 之间，这暗示着层间片上的正电荷主要由该片中两个过剩的 Al 离子所提供。这与布林德利和吉勒瑞（Brindley and gillery，1956 年）提出的$(Al_{4+x/3}, Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_8$的理论式是一致的。

米勒（Müller，1961 年，1963 年）对细粒沉积物中提纯的样品作了详细描述，提出的化学式为：$Al_{4.27}(Si_{3.2}Al_{0.8})O_{10}(OH)_8$。相似的样品其粉晶衍射判定具Ⅰa 型构造（米勒，1967 年）。德里茨和拉扎连科鉴定出两个不同的 2 层片硅铝石，一个是Ⅰa 型层，另一个是Ⅱb 型层。

## 2.7　海泡石-坡缕石

坡缕石（palygorskite）和海泡石（sepiolite）矿物属含水的链层状镁硅酸盐矿物，具有 2∶1 型结构、它们与前述 2∶1 型硅酸盐矿物不同的是，滑石、叶蜡石、伊利石、蒙皂石等矿物的四面体片

的角顶均朝向一个方向，因而形成简单层状结构，而在坡缕石-海泡石矿物中，沿 $Y$ 轴方向四面体片中的角顶每隔一定的周期作180°翻转，从而构成了平行于 $X$ 轴的链条及通道。海泡石结构的（100）投影见图 2.7，坡缕石结构的（100）投影见图 2.8。坡缕石的链条中包括 5 个八面体位置，其通道截面积为 0.37nm × 0.64nm，而海泡石的链条中包括 8 个八面体位置，通道大小为 0.37nm× 1.06nm。正是由于该矿物上述结构特征，造成了它们平行于X轴方向延长的结晶习性。所以不论产状如何，海泡石的结

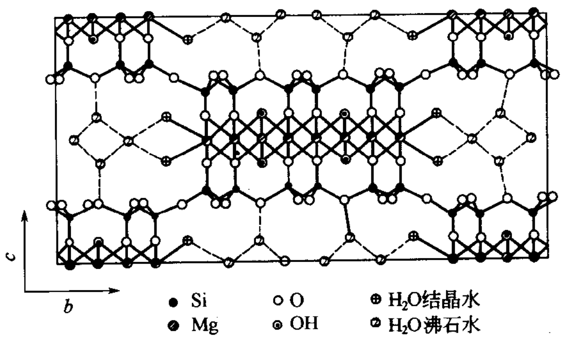



图 2.7 海泡石结构的（100）投影

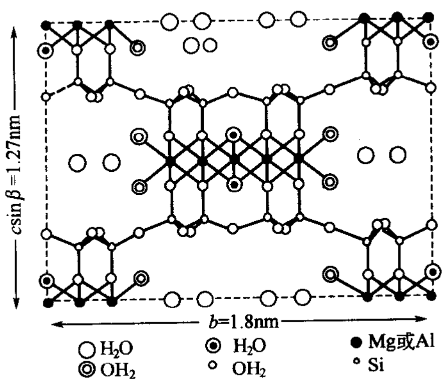



图 2.8 坡缕石结构的（100）投影

构式为 $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$，理论化学成分 $SiO_2$ 55.65%，MgO 24.89%，$H_2O^+$ 8.34%，$H_2O^-$ 11.12%，属典型的三八面体矿物。成分一般变化不大，有时在八面体中有 Al，Fe，Ni 和 Na 等替代，从而形成富铝海泡石（Al-sepiolite）、富铁海泡石（Fe-sepiolite）、纤钠海泡石（loughlinite）和镍海泡石等若干变种。坡缕石与海泡石不同，其理想结构式为：$Mg_5Si_8O_{20}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$，理论化学成分为 $SiO_2$ 56.96%，MgO 23.83%，$H_2O$ 19.11%。实际上在自然界发现的坡缕石均有相当量的 Al 代替 Mg，在其八面体阳离子中二者数量相近，所以它是二八-三八面体矿物。至今还报道了钠坡缕石（Na-palygorskite）、铁坡缕石（Fe-palygorskite）和锰坡缕石（vofortierite）。

海泡石的结构属斜方晶系，空间群为 *pnan*，$a=0.528$nm，$b=2.695$nm，$c=1.337$nm，$\beta=90°$。也有学者提出不同的结构模式，认为海泡石也存在单斜晶系，空间群为 $A2/m$。坡缕石的结构比海泡石更为复杂，到目前为止至少已发现斜方晶系和单斜晶系两种结构类型，空间群分别为 *Pnan*，$A2/m$、$P2/a$、$Pn$，$a=0.521$nm，$b=1.79$nm，$c\sin\beta=1.27$nm，$\beta=90°$，$\beta=96°$或 $\beta=107°$。

坡缕石-海泡石矿物与其他层状硅酸盐的不同还在于，它们含有四种形式的水。除了吸附水和结构水（OH）外，还有与通道壁上 Mg 离子配位的水分子（配位水，以 $OH_2$ 表示）以及进入通道的水分子（沸石水 $H_2O$）。

坡缕石和海泡石在我国的产出均较丰富。迄今，已在不同时代的沉积地层及各种富镁的热液蚀变淋滤充填物中发现了上述两种矿物，而且还构成了颇具规模的工业矿床。沉积的黏土状坡缕石主要产于六合、盱眙、嘉山等苏皖交界一带的上第三系下草湾组中，坡缕石常与蒙皂石、白云石、蛋白石等共生。其成因与玄武岩的风化分解关系密切。青海西宁、甘肃天水、内蒙兴和、湖北随州、山西天镇，河北阳源等地区的上第三系或下白垩统湖相地层中亦产出坡缕石，它与玄武岩无关而与干旱半干旱的气候关系密切，常与白云石共生，有时甚至伴有石膏层。热液成因的坡缕石集合体呈皮纸

状、毡状和块状，主要赋存于富镁碳酸盐或玄武岩的破碎带中，呈大小不等的脉状产出。前者如安徽全椒马厂坡缕石产于燕山期正长闪长玢岩与大理岩的接触带中；贵州西部大方等地以及四川洛表所产则赋存于下二叠统茅口组上部的白云质灰岩及硅质岩的裂隙中，上覆峨眉山玄武岩。后者如安徽广德，坡缕石呈细脉状产于玄武岩裂隙中。它们的共生矿物很少，有时有少量石英、方解石。

### 2.7.1 海泡石

海泡石 $(Mg_{8-y-z}R_y^{3+}\square_z)(Si_{12-x}R_x^{3+})O_{30}(OH)_4(OH_2)_4R^{2+}_{(x-y+2z)/2}$ $(H_2O)_8$

空间群＝*Pnan*，$a$＝0.528nm，$b$＝2.695nm，$c$＝1.337nm，$\beta$＝90°。

直到目前为止，仅发现惟一的一种海泡石晶形，但在衍射数据的解释中，有两种略有差别的结构模型，一种是纳吉（Nagy）和布雷德利（1955 年）的模型，另一种是布劳涅尔和普瑞辛格（Brauner and Preisinger，1956 年）的模型（参看图 2.6）。

普瑞辛格（1959 年）利用海泡石纤维 X 光照相的三维数据和镜面方法提出空间群为斜方晶系的 Pnan，图 2.6 就是这个模型。劳图里奥等人（Rautureau. Tchoubar & Mering，1972 年；Rautureau &Tchoubar，1974 年；Rautureau，1974 年）的工作证实并进一步修改了布劳涅尔-普瑞辛格的模型，他们的工作表明，海泡石（样品采自马达加斯加）的四面体片比理想模型厚 0.0134nm，同时承受 $a/3$ 的层内位移。在一个特殊的八面体位置上，排布有 0.45 个 Fe＋Mn 原子，有序地代替 Mg。它们也有可能说明，在脱沸石水的情况下，每个条带边缘的 Mg 原子在两个八面体位置之间，在统计学上以 1∶2 的比率分布，其中之一位于理想的位置上，恰好在 2∶1 条带之内；另一个附于外部条带的边缘，在那里它与相邻的顶氧和键结合水之间是配位的。

在四面体位置中，$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$ 代替 $Si^{4+}$ 一般是很少的（每 12 个位置中为 0.2～1.3 个原子数），八面体阳离子的总范围从 7.0～8.0，八面体阳离子主要是 $Mg^{2+}$，已知有 $Al^{3+}$、$Fe^{3+}$、$Mn^{2+}$、$Ni^{4+}$ 等的变种。镍海泡石（falcondoite）是已知的镍端员组分

(Springer，1976 年)，钠海泡石 (loughlinite) 被用来表示富钠的变种。普瑞辛格 (1963 年) 指出，钠海泡石的两个 $Na^+$ 代替八面体边缘的两个 $Mg^{2+}$，在 2∶1 条带背面的管道内，为了平衡电荷，另外两个 $Na^+$ 被水化与八面体配位。钠海泡石 X 射线粉晶衍射的强线是 1.28nm，而海泡石是 1.2nm。

## 2.7.2 坡缕石

坡缕石 $(Mg_{5-y-z}R_y^{3+}\square_z)(Si_{8-x}R_x^{3+})O_{20}(OH)_2(OH_2)_4\ R^{2+}_{(x-y+2z)/2}(H_2O)_4$

空间群 = $Pnmb$，$A2/m$，$P2/a$，$Pn$；$a$ = 0.521nm，$b$ = 1.79nm，$c\sin\beta$=1.27nm，$\beta$=90°，$\beta$=96°或 $\beta$=107°。

坡缕石的结构较海泡石更为复杂多样。在坡缕石中，已经鉴定出的单位晶胞至少有一个斜方晶系的、三个不同单斜晶系的几何形状，这种结构已经提出了三种型式，但没有提出详细可靠的论述，有待于进一步进行可靠的结构研究工作。

坡缕石与海泡石一样纤维延长方向为 $X$ 轴（即 $a$ 轴，长 0.52nm)，其结构模型如图 2.7 所示，它与海泡石的结构相似，不同的是在较短的 $b$ 轴方向上只有两条类辉石单键的结合，而海泡石是三条。在八面体条带里有五个阳离子位置，但不一定全部被占据，在条带背部之间为平行的束（隧）道。在此束道的边缘有结合水，在束道中部有沸石水和交换性阳离子。化学分析表明，坡缕石大约有 4/5 的八面体位置被阳离子占据，采自哈萨克斯坦杰兹迪的坡缕石的二维电子密度图表明，在典型的八面体图案中排布有空着的八面体位置。

德瑞茨和索科洛娃 (Drits and Sokolova，1971 年) 测得杰兹迪坡缕石的 $\beta$ 角为 107°，这个模型要求在所有的 2∶1 条带中沿 $X_1$ 方向有层内位移，$\beta$ 值偏高于理论值，约有 $0.027a$=0.028nm 的轻微超位移。

坡缕石比海泡石有更多的 $Al^{3+}$，甚至接近于真正的二八面体组成，在不同的样品中，$Mg^{2+}$ 与 $Al^{3+}$ 的比值大约变化于 3∶1～1∶3之间。已报道有钠、铁和锰的变种，Mn 的变种被命名为

"yofortierite"（Perrault et al.，1975 年），译为锰坡缕石。

凯列尔和赫林（Caillere and Henin，1961 年）指出，有两个单链宽度的模型预示着比按差热曲线解释的结果有更少的结构 OH 和更多的结合水 $OH_2$，理想的公式为 $MgAl_3Si_8O_2(OH)_3(OH_2)_3 \cdot (H_2O)_{4\sim5}$，从观察中发现，这些理想的 OH 和 $OH_2$ 的偏差与在双链条带模型中同样的方向上，只是其量较少而已。他们建议用某些四面体的羟基化来解释 OH 高含量的问题。

## 2.8 间层矿物

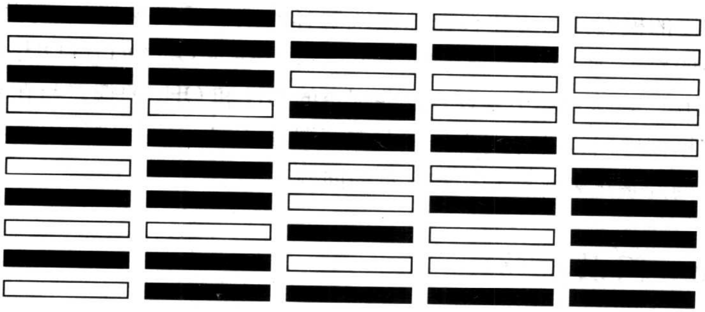
间层（interstratification）成混层（mixed-layer）黏土矿物作为一种独立的矿物形式是 Gruner（1934 年）在研究蛭石的过程中首先确立的。他认为，有些蛭石实际上是黑云母和蛭石的间层矿物。从此开拓了间层黏土矿物研究的领域。早期，曾认为间层矿物是罕见的，但是，Weaver（1956 年）研究了不同地从寒武系到现代沉积岩中 6000 块以上的黏土样品后，发现其中 70%的样品中都程度不同地含有间层矿物。这就从根本上改变了上述看法。以后的研究证明，间层黏土矿物在各种地质环境中如风化壳、土壤、现代和古代的沉积物及热液蚀变的各类岩石中均有广泛的分布。

间层黏土矿物结构的研究，近年来有了很大进展，特别是由于一些先进的谱学分析仪器如高分辨率透射电镜（HRTEM）和电子计算机的引用，使之对间层结构的认识进入到晶胞级的微细范畴，从而更加深了对层间结构奥秘的了解。

间层矿物是在特定的物理化学条件下形成的。因此，研究间层矿物的重要性不仅在于它们分布的广泛性和结晶学上的理论意义，而且还在于它的晶层组成和叠置的规律性以及含量的变化，这些可以作为地质环境的一种灵敏的指示剂，对黏土的地质学和岩石学研究及古环境分析以及石油成因和运移规律的研究都具有重要意义。同时，间层矿物结构的特殊性使其具有独特的物化性能，又可成为不可多得的矿物材料。如累托石，就是制备催化剂、吸附剂的重要

原料，其某些性能优于蒙脱石。

### 2.8.1 间层结构的类型



(a) 规则型间层　(b) 规则型间层　(c) 不规则型间层　(d) 不规则型间层　(e) 离析间层

图 2.9　A 和 B 组分构成的三种基本间层结构形式

间层黏土矿物的单位晶胞是由两种或两种以上的不同层状硅酸盐结构单元层以不同比例和不同的交替顺序垂直 $c$ 轴或沿（001）基面平行叠置而成。由于广泛分布的是两种成分层组成的间层矿物，故这里只讨论由 A、B 两种组分展形成的间层结构。

根据晶层间的结合方式，间层结构共有三种基本类型(图 2.9)：(a)规则型间层[图 2.9(a)，(b)]；(b) 不规则型间层[图 2.9(c)，(d)]；(c) 具有分凝作用的离析间层[图 2.9(e)]。在规则型间层结构中，根据结构的周期性，自然界已发现有 A 层与 B 层以 1∶1规律交替排列和 A 层与 B 层以 3∶1 规律交替排列的两种结构形式，但常见的是前一种形式。因此，这样的矿物也常称为 1∶1 规则间层矿物。如用概率表示，1∶1 完全规则间层为：

$$P_A = P_B = 1/2$$

$$P_A \cdot A = P_B \cdot B = 0$$

$$P_A \cdot B = P_B \cdot A = 1$$

不规则间层是 A、B 两种晶层随机地无规律的交替排列。如用概率表示，完全不规则间层为：

$$P_A \cdot A = P_B \cdot A = P_A$$

$$P_B \cdot B = P_A \cdot B = P_B$$

不规则间层是自然界分布最广泛的间层黏土矿物，尤其是伊利石/蒙皂石不规则间层黏土矿物更为普遍。

具有分凝作用的离析间层，实质上是由两种组分层分别结晶成极薄的分离晶体相间堆积而成的。同种晶层的堆积可达 10 层以上，显示为两个分离相，用概率表示为：

$$P_A \cdot A = P_B \cdot B = 1$$

$$P_B \cdot A = P_A \cdot B = 1$$

应该指出，由于自然界的地质环境是极其复杂的，间层矿物的结构也并非都可简单地归属于哪一类。比如，在不规则间层矿物结构中，可能会出现部分有序化，即在晶粒范围内，长程无序而短程出现有序，甚至在晶畴范围内出现长程有序。目前在我国的文献中，有人把这种结构形式也称为规则间层，实际上是不妥的，因为它不符合规则间层矿物的定义。另外，有些规则间层中，可能会含个别的分凝带，如绿泥间蜡石夹有锂绿泥石的分凝相（孔佑华等，1989 年），从 XRD 衍射图中明显可见，在一些不规则间层中也有可能出现分凝带。因此，对于间层矿物需要仔细研究再作结论。目前报道的间层矿物大多是由两种组分层构成的，由三种组分层构成的间层矿物较少。

研究间层矿物，除了采用高分辨率电子显微镜或原子力显微镜进行直接观察外，我们还通过用直接的傅立叶转换、电子密度和 XRD 分析等方法了解间层矿物中的结构排列方式和间层比这一具有统计学意义的特征。

### 2.8.2 间层黏土矿物的名称

间层结构的复杂性导致对其命名的许多争论。从间层黏土矿物的类型看，它的命名原则上应该用各成分层的属性和比例以及规则性程度加以描述。最先，Brown（1955 年）代表英国黏土矿物小组提出的方案是，如果间层是规则的，应根据成分层命名，并以次要成员作为形容词放在主要成员的前面，如“绿泥石化云母”(chloriticmica)。而对于两种类型层比例近于相等的不规则间层，

则两者中间用连接号连接。根据这一提议，对于不规则型间层黏土矿物不给予专门的名称，而是引用一定的符号，描述其结构的性质和组分层分布的状态，如（10-14c）表示云母-绿泥石不规则间层矿物。对于更复杂类型的间层矿物必须充分地描述。1965～1966年度美国黏土矿物协会命名委员会认为，这样的命名容易与混合物通常表示法相冲突，建议采用更明确的表示方法，如"云母-绿泥石规则间层"。同时，规定主要成员在前，次要成员在后，当含量接近1∶1时，可用1∶1（或50∶50）云母-绿泥石间层表示。1972年AIPEA马德里会议上，命名委员会认为对不规则间层矿物不能另取专名，规则间层矿物经AIPEA命名委员会认可后，采用专有名称（Brindley和Pedro，1972年）。该会上得到承认的规则间层矿物有累托石（1∶1二八面体钠云母-蒙皂石规则间层），柯绿泥石（1∶1三八面体绿泥石-膨胀绿泥石）、托苏石（羟硅铝石）（1∶1二八面体绿泥石-蒙皂石）、滑间皂石（1∶1滑石-皂石）等。经几次修改讨论，直至1981年，AIPEA命名委员会又批准了美国黏土矿物协会命名委员会1980～1981年关于规则间层黏土矿物种名使用的报告（Bailey，1982年），该报告提出了六点准则。

① 名称应该严格限于那些晶层的种类、相对比例、化学组成和间层的规则性都已得到很好证明、确切无误的规则间层矿物。在确定晶层种类时，必须证明每一种层对水、有机溶剂和热的膨胀-收缩特点。

② 具有A和B两种结构晶层类型的规则间层应有足够的交替规则性，产生清晰的一系列相加的晶层间距，$d_{AB}=d_A+d_B$，至少有10个级别的（001）反射，其中各级次都整齐，奇数和偶数级次衍射峰宽度相近，如果有某一级次（001）未出现，应通过计算表明是电子强度太弱以致未能出现，$d_{001}$值的变差系数应不超过0.75才算有足够的交替规则性。变差系数$V_c=100S/\overline{x}$，式中，S为样品的标准偏差，$S=\sqrt{\frac{\sum(x_i-\overline{x})^2}{n-1}}$；$x_i$是各个$1\times d_{001}$的实测值；$\overline{x}$是$x_i$的平均值；$n$为观察者$x_i$的个数。

③ 对于不太规则的间层矿物、偏离理想混合比率和化学成分的样品以及证据不充分的样品都不应取名。这类样品应按已掌握的资料加以表示，例如云母-蒙皂石不规则间层或（1∶1 二八面体云母-二八面体蒙皂石）$P_{(AB)}=0.7$ 等。

④ 有缺陷本身尚不具备命名的晶层（例如“膨胀绿泥石”和“易变绿泥石”）的间层矿物不应取名。层电荷不均匀的间层矿物不应取名。只有单独一个 $d_{001}=d_A+d_B$ 的相加衍射峰而无其他级次峰者也不应取名，因为晶层的短程缔合也能产生单一峰。

⑤ 在一间层矿物中，夹于不同类型晶层中的间层蒙皂石或蛭石是否能像它们在非间层矿物中那样与溶剂、水结合及脱水反应尚难肯定。MacEwan 和 Wilson（1980 年）曾说过，Mg 饱和黏土采用乙二醇化最容易把不膨胀的蛭石和膨胀的蒙皂石区分开。因此，对于非要把蛭石与蒙皂石加以区别的间层矿物，建议都要作甘油和乙二醇溶剂化，并用若干种阳离子进行饱和处理。

⑥ 由于测定上的困难，除蒙皂石的二八面体或三八面体的性质外，在规则矿物种的定义中，不必指明含有何种蒙皂石。这样规定的名称具有更广泛的实用性。如果可能，可注明蒙皂石的种属，用以更详细地说明某一特定的产出特征。

最近，由 Marti 等（1991 年）代表黏土矿物协会命名委员会发布的关于平面状含水硅酸盐分类的报告中，已将规则间层独立地作为 2∶1 层型矿物列入分类表中，并列举了代表矿物种：柯绿泥石、滑间皂石、水黑云母、绿泥间滑石、累托石和托苏石等。

## 2.9 非晶质黏土矿物

由于黏土矿物颗粒细小，许多学者过去曾误认为是非晶质矿物。自伦琴射线被发现并用于黏土矿物的研究，才肯定了黏土矿物的结晶性，但同时确认，有些黏土矿物仍属于非结晶物质，如水铝英石、伊毛缟石、硅铁石和胶硅锰矿等。Ross 和 Kerr（1934 年）首先发表了有关水铝英石的研究论文，指出水铝英石主要产于由火

山灰和凝灰岩蚀变的土壤中。伊毛缟石是 Yoshinaga 和 Aomine (1962 年) 研究水铝英石时首先发现的，表明它的形成环境与共生物水铝英石相似。迄今上述两种非晶质黏土矿物已在许多国家内发现，亦有许多研究成果发表。我国学者也先后在各种不同的地质产状中发现了水铝英石和伊毛缟石。除土壤中以外，在我国风化型高岭土矿床中普遍存在有水铝英石，尤其是风化淋滤型高岭土矿床中更为丰富，如我国南方著名的四川叙永高岭土矿床中，埃洛石即与大量的水铝英石密切共生，水铝英石往往发育于埃洛石矿体的下部，呈黑色，同时伴有少量的三水铝石，构成无可塑性的硬质黏土，具贝壳状断口。又如福建郭山高岭土矿床中，纤维状类矿物伊毛缟石及水铝英石也与高岭石矿物密切共生。上述我国南方广泛发育的这种类型矿床中的水铝英石和伊毛缟石，均是经长期风化淋滤作用后，由母岩中的硅铝氧化物溶胶形成的。在我国北方，以山西大同大磁窑上石炭统煤系地层上部发现的高岭石-水铝英石黏土矿最为典型。该矿分南北两矿带，矿层厚度极稳定，水铝英石主要存在于四号煤层层位中，储量规模较大，具有工业利用价值。迄今伊毛缟石在我国的报道仅有两例，一例见于上述的郭山高岭土矿床中，另一例是赵惠敏等 (1989 年) 在陕西洛川黄土中发现的。世界上关于胶硅锰矿和硅铁石的报道很少，前者发现于日本伊豆的金银矿脉中，后者见于含铁硫化物的蚀变带和某些土壤中，我国至今尚无此类矿物的报道。近年来，一些学者提出，非晶质黏土矿物在自然界，特别是在土壤和时代较新的沉积物中，可能有更广泛的分布，它们往往与结晶质黏土矿物共存。由于非晶质黏土矿物表面积大，化学活性强，因而容易转化。随着时间的推移，土壤和新形成的沉积物中，一些非晶质黏土矿物会晶化成结晶质黏土矿物。许多研究成果表明，作为黏土矿物的一部分，非晶质黏土矿物已愈来愈受到黏土矿物学家的重视。

### 2.9.1 水铝英石

水铝英石 (allophane) 主要是由 $SiO_2$、$Al_2O_3$ 和水分子组成的一种非结晶物质，它多以球状和块状集合体的形式产出，外貌呈

土状或玻璃状，纯的水铝英石呈白色或无色透明体，但大多数情况下，由于有其他离子的混入而呈现某种颜色，如我国天泉的水铝英石，由于铁染而常呈浅黄、浅褐色等，大磁窑和叙永的水铝英石则呈黑色。水铝英石具玻璃光泽，呈凝胶状致密块体，风干后脱水而呈紧密无光的土状物，再次遇水也不能复原。其化学成分的变化范围为 $SiO_2$ ∶ $Al_2O_3$ ∶ $H_2O$＝(1～2) ∶1∶5。Yoshinaga（1966 年）对从土壤中分离出来的水铝英石进行分析后指出，水铝英石的化学成分中，$SiO_2/Al_2O_3$ 的比值从 84∶100 至 197∶100。高岭石矿物中的 $SiO_2/Al_2O_3$ 的比值一般近于 200∶100。显然，水铝英石的 $SiO_2/Al_2O_3$ 比值比高岭石的要低得多，这说明水铝英石在形成时，所需氧化铝的量明显地超过稳定的 1∶1 型结构矿物所需要的量。水铝英石最常与 1.0nm 埃洛石和三水铝石密切共生。

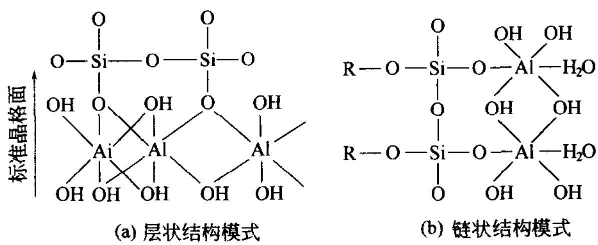



图 2.10　水铝英石的晶体结构

关于水铝英石的晶体结构，Udagava 等（1969 年）提出为似层状结构模式[图 2.10(a)]，而 Wada（1967 年）设想为似链状结构[图 2.10(b)]。通过透射电镜的观察，水铝英石大多呈球形和空心球形集合体，球径大小不一，可从 100.0nm 到几纳米。由于硅的配位数为 4，铝的配位数有 4 和 6 两种，所以，在四面体中 $Al^{3+}$ 置换 $Si^{4+}$ 时将产生净负电荷，同时，表面有 Si—OH 和 Al—OH 产生的可随 pH 值变化的电荷。阳离子交换容量为 154～210mmol/100g，表面积很大。一般在酸性（pH＝3～4）或碱性（pH＝10～11）介质中，水铝英石都能分散。

由于水铝英石为非晶质，其 X 射线图谱表现为弥散带，没有

特征的衍射峰。其特征 X 射线曲线存在两个弥散带（$2\theta$：22°～35°，35°～45°），这表明水铝英石的结构比玻璃有序。水铝英石的差热曲线的基本特征是在 100～200℃范围内出现伴随脱水的低温吸热谷，在 900～1000℃之间出现放热峰，整个曲线向高温的一侧呈缓慢的倾斜，表明一部分水的脱出可延续到相当高的温度。在 305℃处有一弱的吸热谷，是三水铝石脱水所致。在 490℃处出现的吸热谷属于埃洛石脱羟吸热谷。其红外光谱特征是在波数 $3420cm^{-1}$处存在结晶水的 OH 伸缩振动，在 $1020cm^{-1}$和低频区 $440cm^{-1}$、$340cm^{-1}$处存在 Al—OH 弯曲振动。

水铝英石形成于碱性环境。研究资料表明，水铝英石首先呈小颗粒（约 0.02μm）沉淀，并进而凝聚成一些球粒，然后，这些球粒再进一步结晶成为 1nm(10Å) 埃洛石（须藤俊男，1980 年）。水铝英石的形成除与埃洛石密切相关外，与三水铝石也有密切关系。但是，对于水铝英石、埃洛石和三水铝石三者之间的形成机制尚存在两种截然相反的看法。Tomuva 和 Jackson（1953 年）认为，氧化铝首先从溶液中沉淀并结晶形成三水铝石，然后，硅氧四面体中的氧可代替三水铝石中的羟基，进而形成水铝英石，水铝英石在干湿变化的条件下进一步脱水转变成埃洛石或高岭石。而 Bates（1962 年）则认为是长石经蚀变转变为埃洛石，埃洛石再蚀变形成水铝英石，最终形成三水铝石。实际上，这两种情况在自然界均可以存在，但究竟以哪种机制出现，可能主要取决于母岩的组分和形成时的物理化学条件。

### 2.9.2 伊毛缟石

伊毛缟石（imogolite）是一种具有纤维状构造和结晶有序度低的似晶质水化铝硅酸盐矿物。经国际黏土矿物研究协会命名委员会 1969 年东京会议批准，确认伊毛缟石是一种与其他黏土矿物都不同的新的黏土矿物。伊毛缟石最早发现于日本熊本县球磨盆地黄褐色玻璃质火山灰土壤的黏土粒级中，该矿物呈弯曲的细毛发状或纤维状，即以其产地 Imogo 命名为“Imogolite”。

20 世纪 70 年代初期以来，由于透射电子显微镜在黏土矿物研

究中的应用，陆续有伊毛缟石研究成果的报道。研究表明，长度为数微米、直径 10.0～20.0nm 的纤维状伊毛缟石是由更细的、外径约 1.7～2.1nm，内径约 0.7～1.0nm 的管状体组成（Wada 等，1970 年）。

关于伊毛缟石的结构，Wada 等（1969 年）提出为 Si—O（OH）的六环链夹两个锯齿形 AlO（OH）的六环链，Russell 等（1967 年）则认为是三条铝八面体链与 $SiO_2$ 连接而成。他们均提出，其 $c$ 轴周期为 0.84nm。Former 等（1978 年）已在实验室中合成出这种矿物。

中国学者张天乐等（1989 年）在研究福建郭山高岭土矿床过程中，利用电子显微技术发现了形态特殊的纤维状伊毛缟石。同年，赵惠敏等（1989 年）在洛川的午城黄土中也发现了伊毛缟石。

郭山高岭土中的伊毛缟石主要赋存于花岗岩类岩石风化壳的全风化带中，与其共生的有晶角圆滑、具假六方轮廓的有序度较低的高岭石，球粒状水铝英石和管状埃洛石等。郭山的伊毛缟石单纤维直径约 60～250nm，与日本玻璃质火山灰土壤和风化浮岩中的伊毛缟石（纤维直径 100～300nm）相似。但郭山伊毛缟石纤维的空心管状形态不够明显，因而又与意大利南部 Vulture 火山附近的火山灰土壤中所谓原始伊毛缟石相似。

从郭山伊毛缟石的选区电子衍射花样获得的面间距 $d$ 值为 0.330nm、0.210nm 和 0.140 nm 的反射，指标化为（$kl$）42，04 和 06。从 $d_{060}$ 的计算，得到 $c$ 轴周期等于 0.840nm。该伊毛缟石的 0.140 反射（$hl$=06）较弱，反映出郭山伊毛缟石有序度低，具有管状发育不全的特点。洛川午城黄土中的细纤维管状伊毛缟石，其细丝长 0.1～2μm，宽达 20.0nm 左右，管的内径约 1.0nm，外径约 2.0nm。从选区电子衍射获得的几个弱衍射环计算，得到面间距为 2.3nm、3.3nm 和 0.37nm 的反射。

伊毛缟石的化学组成和水铝英石相类似，也主要由 Si、Al 和 $H_2O$ 组成。郭山与洛川的伊毛缟石，除主要的 Si、Al 外，还含有少量的 K、Ca、Mg 和 Fe 等杂质。按无水计算，郭山伊毛缟石化学组成的定量分析结果为：$SiO_2$ 74.75%，$Al_2O_3$ 1.911%，MgO

0.18%，$K_2O$ 3.17%，$Fe_2O_3$ 1.6%。伊毛缟石的化学成分常因形成环境的不同而有较大的变化。

伊毛缟石的热学特点，除400℃附近有一个特征的吸热谷外，其余均与水铝英石相同。关于伊毛缟石的成因，一些研究结果表明，大多为火山碎屑岩的风化产物。它是从溶解的硅酸盐或铝硅酸盐溶液中沉淀而成的。它与水铝英石形成机制的不同之处是，伊毛缟石只能在酸性介质中分散，而在碱性介质中会沉淀。郭山高岭土中的伊毛缟石是在风化作用环境中，长石等铝硅酸盐矿物在酸性介质作用下，Si—O—Si键合遭到破坏，分解出Al、Si等元素，在水溶液中以胶体状运移。由于铝的氧化物溶胶和氧化硅溶胶的亲和力强，可导致一起沉淀。这种一起沉淀的硅铝混合凝胶，经老化脱水形成水铝英石，在适宜的条件下，进一步结晶向伊毛缟石转化。由此可见，实际上，伊毛缟石是从非晶质的水铝英石向层状硅酸盐（埃洛石、高岭土）转化的一种过渡型矿物。因此，研究伊毛缟石矿物，对于探讨地质环境有重要的意义。

# 3 黏土矿物材料热活化过程中的微结构变化

黏土矿物在国民经济中有着广泛的应用，是许多工业的重要原料，也是土壤中的一种组分。黏土矿物的热稳定性及其热处理过程中的微结构变化直接影响黏土矿物材料的应用。本章系统地介绍了蒙脱石及其热处理产物的化学成分分析、差热和热重分析、X 射线粉末衍射分析、魔角旋转核磁共振及顺磁共振等研究，丰富了蒙脱石及其热处理产物的矿物谱学内容，为蒙脱石热产物的开发利用提供了实验依据。

## 3.1 蒙脱石的差热曲线特征

热分析方法的种类很多，国际热分析协会（ICTA）把至今出现的热分析方法归纳为九类十七种，在这些分析方法中，热重分析法（TG）、差热分析法（DTA）和差示扫描量热法是应用最广的热分析方法。其中差热分析法是根据矿物在加热过程中所发生的脱水、分解、氧化、同质多象转变过程中所伴随的吸热或放热反应的温度及能量变化来鉴定和研究矿物的一种方法。

图 3.1 为广东和平蒙脱石差热和热重分析曲线，其特征是，在126～139℃有一个大而宽的低温吸热谷，即第一吸热谷，主要是脱出吸附水和层间水，谷面积的大小及形状在某种程度上反映了蒙脱石吸水、脱水性状。通常第一吸热谷宽大的蒙脱石水分含量越多，蒙脱石的黏性也越大。层间吸附的阳离子和样品所处环境的相对湿度是决定该吸热谷的大小、形状和温度的两个基本因素。由吸热谷

的形状可以判断和平蒙脱石为典型的钙基蒙脱石，层间水失重为17.1%。

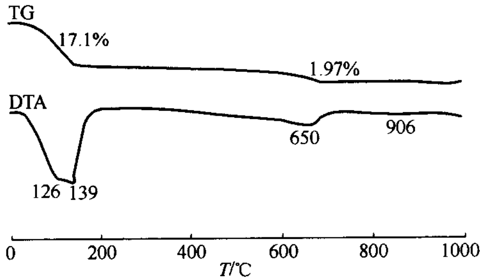



图 3.1 广东和平蒙脱石差热（DTA）和热重（TG）分析曲线

在650℃左右，差热曲线上出现脱羟吸热谷，也即第二吸热谷。此时，脱出结晶水，但不发生明显的非晶质化，虽然失去了结构羟基水，但还保持层结构格架，只是结构发生歪扭，蒙脱石的特性也丧失，脱羟失重量为1.97%。这一温度反映了蒙脱石热稳定性的大小，是评价其耐热性能的尺度。影响蒙脱石脱羟温度变化的主要因素是八面体的阳离子组成和矿物结晶度。由于蒙脱石的八面体层中的 $Al^{3+}$ 部分为 $Fe^{3+}$、$Fe^{2+}$、$Mg^{2+}$ 所置换，随着八面体中类质同象置换的增加，蒙脱石脱羟温度降低，而随着八面体 $Al^{VI}$ 量的增加，蒙脱石脱羟温度增高。$Fe^{3+}$ 对脱羟温度影响更加显著，高铁蒙脱石脱羟温度低；低铁蒙脱石脱羟温度高。

蒙脱石的第三吸热谷位于906℃，标志着蒙脱石结构的解体，呈非晶态。

## 3.2 蒙脱石及其热产物的X射线衍射特征

图3.2为蒙脱石及其热产物的粉晶X射线衍射图。未加热处理的蒙脱石其 $d_{001}=1.556$nm，500℃热产物中蒙脱石 $d_{001}=$

0.996nm，600℃处理后 $d_{001}$ = 0.955nm，700℃时 $d_{001}$ = 0.974nm，当热处理温度为900℃时所有与蒙脱石有关的衍射峰彻底消失，并开始出现0.343nm的 μ-堇青石衍射峰，μ-堇青石是堇青石的亚稳相，为 $MgAl_2O_4$-$SiO_2$ 固溶体，晶体结构呈 β-石英型；当热处理温度继续升高达到1000℃时，α-石英的衍射峰（0.43nm，0.335nm，0.182nm）开始减弱，μ-堇青石的衍射峰增

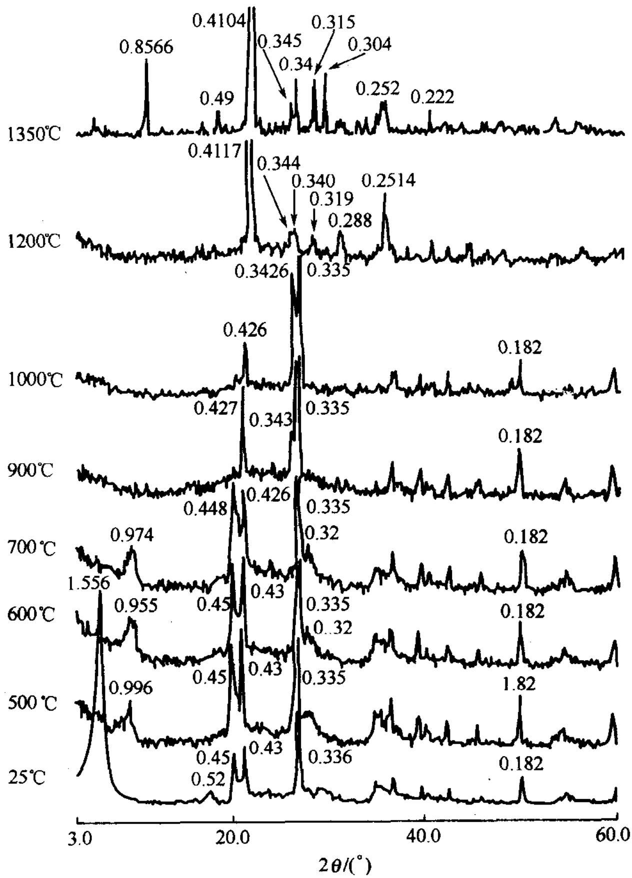



图 3.2 蒙脱石及其热产物的粉晶X射线衍射图

强。当热处理温度达到 1200℃时，$\alpha$-石英的衍射峰全部消失，$\mu$-堇青石的衍射峰也减弱，转变为方英石（0.4117nm，0.2514nm），同时也出现莫来石的衍射峰（0.340nm，0.288nm），衍射峰形呈宽化弥散状，出现大量的非晶质相。当热处理温度继续升高达到 1350℃时，$\mu$-堇青石的衍射峰全部消失，莫来石的衍射峰稍有减弱，并出现较强的含铁堇青石的衍射峰（0.8566nm，0.315nm），同时由于样品的重熔结晶，使衍射峰形较为锐利，结晶度提高。

## 3.3 蒙脱石及其热产物的固体高分辨魔角旋转核磁共振谱

### 3.3.1 $^{29}$Si 谱

图 3.3（a）为蒙脱石及其热产物的$^{29}$Si 谱。由图中可知，未经加热的蒙脱石的$^{29}$Si 谱其共振谱峰位置为 $-93.1\times10^{-6}$，$-107.3\times10^{-6}$是杂质矿物 $\alpha$-石英的共振谱峰。500℃处理后，蒙脱石谱峰向高场方向漂移了 $2.3\times10^{-6}$，达到$-95.6\times10^{-6}$，且谱峰宽化。600℃处理后，蒙脱石谱峰变化不大，为$-95.7\times10^{-6}$。700℃处理后，谱峰明显宽化，向高场方向漂移了约 $5\times10^{-6}$，达到$-101.0\times10^{-6}$。900℃处理后，蒙脱石的谱峰消失，说明此温度下蒙脱石的层状结构已完全破坏。1200℃处理后，$\alpha$-石英的共振谱峰消失，转变为方英石的谱峰。1350℃处理后，在$-100.0\times10^{-6}$附近出现一较宽的峰，可能是堇青石的$^{29}$Si 谱峰，这与合成堇青石$^{29}$Si 谱主峰［$(-99.9\sim-100.4)\times10^{-6}$］相一致。

### 3.3.2 $^{27}$Al 谱

图 3.3（b）为蒙脱石及其热产物的$^{27}$Al 谱。由图中可知，未经热处理的蒙脱石的$^{27}$Al 谱在 $2.7\times10^{-6}$ 出现 $Al^{VI}$ 的谱峰。在 500℃的热产物中，$Al^{VI}$ 的谱峰向低场方向漂移 $0.6\times10^{-6}$，且谱峰强度减弱，同时在 $61.2\times10^{-6}$处出现 $Al^{IV}$ 的谱峰。600℃处理后，

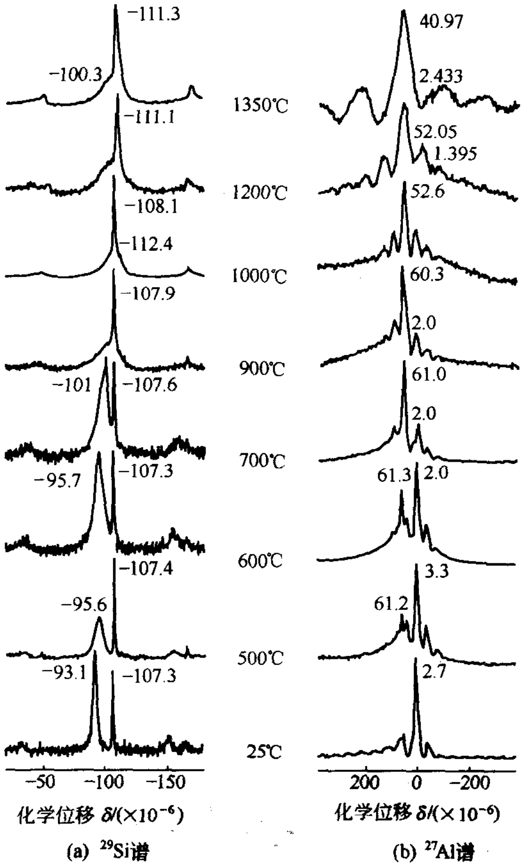



图 3.3 蒙脱石及其热产物的固体高分辨魔角旋转核磁共振谱

$Al^{IV}$的谱峰强度增加，而$Al^{VI}$的谱峰强度则进一步减弱。700℃处理后，$Al^{IV}$的谱峰强度增加很快，而$Al^{VI}$的谱峰趋于消失。900℃处理后，$Al^{VI}$的谱峰完全消失，所有的Al均为四次配位，由于在这一温度状态下有$\mu$-堇青石相生成，因此，$\mu$-堇青石中的Al也应是四配位的，这与前人的研究结果相吻合。在1000℃的热产物中，$Al^{IV}$的谱峰向低场方向漂移了$8\times10^{-6}$，达到$52.6\times10^{-6}$，这与

900℃以下的热产物 $Al^{IV}$ 的谱峰完全不同，标志着蒙脱石层状结构完全被破坏，同时有较多的新的物相 $\mu$-堇青石生成。900℃以下蒙脱石中 Al 谱的变化是由于铝氧八面体在加热过程中羟基脱失引起的，脱羟过程如下：

$$Al—O_4(OH)_2 \xrightarrow{\text{加热处理}} Al—O_4 + H_2O$$

## 3.4 蒙脱石及其热产物的扫描电子显微镜研究

和平蒙脱石 1350℃热处理产物的扫描电子显微镜背散射电子图像见图 3.4。从图中可以看出，HP 蒙脱石 1350℃热处理产物有三个相，衬度较大的（高突起）是方英石相，衬度中等（低突起）的是莫来石相，衬度最小（凹陷）的是堇青石相。蒙脱石 1350℃热处理产物的能谱图见图 3.5。从图上可以验证这一推断。衬度较大的其能谱图中 Fe、Al 的含量很小；衬度中等的其能谱图中 Fe 的含量很小，而 Si、Al 的含量则较大；衬度最小的其能谱图中 Fe 的含量较大。

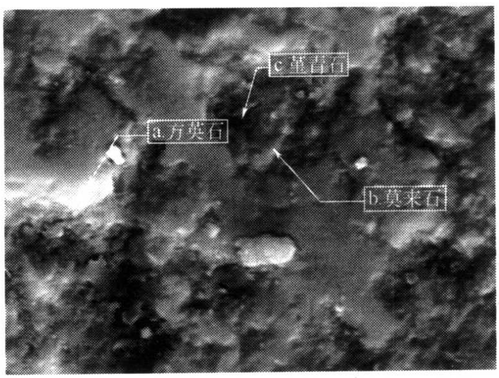
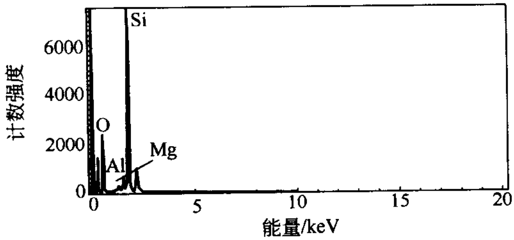
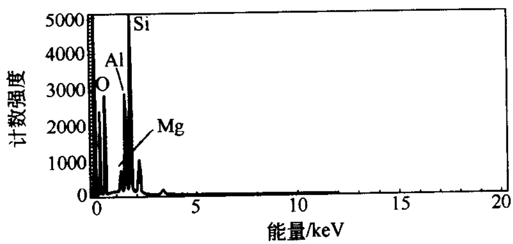



图 3.4　和平蒙脱石 1350℃热处理产物的扫描电子显微镜背散射电子图像

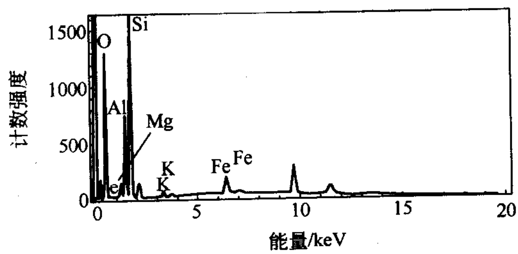
(15.0kV×8.0k)




(a) 方英石的能谱图




(b) 莫来石的能谱图




(c) 堇青石的能谱图

图 3.5 蒙脱石 1350℃热处理产物的能谱图

## 3.5 蒙脱石及其热产物的顺磁共振(EPR)谱特征

蒙脱石中通常存在微量的过渡元素离子以及无机的和有机的自由基，这些顺磁中心正好是 EPR 技术研究的对象，其中研究最多

的是 $Fe^{3+}$。B. A. Goodman（1978 年）曾用 EPR 研究过蒙脱石，证明铁在其中有两种形式：处于近斜方对称的结构铁（$g$ 约为 4.3）及附于蒙脱石晶体表面的某种超微粒富铁相（$g$ 约为 2 的宽谱）。

当热处理温度达到 900℃时，蒙脱石铝氧八面体片中的羟基将全部脱出，所有的 $Al^{VI}$ 将全部转变为 $Al^{IV}$，此时大部分热处理产物呈非晶态，同时相变生成少量的 $\mu$-堇青石；1000℃时则有较多的 $\mu$-堇青石生成；当热处理温度达到 1200℃时，$\mu$-堇青石相失稳，分解成方英石相和莫来石相，此时在 $1.395\times10^{-6}$ 处出现一小的 $Al^{VI}$ 峰（由于 $Al^{VI}$ 峰叠加在 $Al^{IV}$ 的旋转边带上，因此不易被分辨出来，若转子的转速能由现在的 4.5k 提高到 6.0k，则此峰会比较明显），此峰应为莫来石相中的 $Al^{VI}$ 峰。当热处理温度继续升高到 1350℃时，热处理产物中莫来石相减少，同时有含铁堇青石相生成，此时在 $2.433\times10^{-6}$ 处出现一小的 $Al^{VI}$ 峰，此峰应为含铁堇青石相中的 $Al^{VI}$ 峰。

图 3.6 为蒙脱石及其热处理产物的 EPR 谱图。天然蒙脱石在

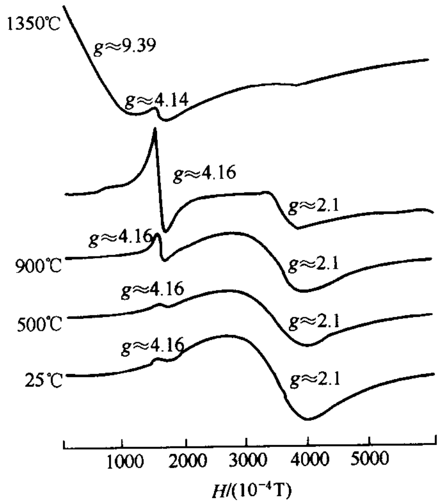



图 3.6　蒙脱石及其热处理产物的 EPR 谱图

不同温度处理后，其 EPR 谱发生很大的变化。在 500℃加热后，$g\approx2.1$ 信号开始减弱，而 $g\approx4.16$ 信号强度变化不大。900℃加热后，$g\approx2.1$ 信号进一步减弱，且 $g\approx4.16$ 信号强度增加。当1200℃加热后，$g\approx2.1$ 信号进一步减弱，$g\approx4.16$ 信号强度大大增加。经 1350℃加热后，$g\approx2.0$ 信号基本消失，$g\approx4.14$ 信号强度也大大减弱，同时出现 $g\approx9.39$ 的信号。通常在低温加热情况下（<500℃），蒙脱石只是脱失层间水，其八面体结构层仍然保持，此外，蒙脱石层间八面体的 Fe 存在着 $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 两种状态，当热处理温度<500℃时，不足以使其中的 $Fe^{2+}$ 氧化成 $Fe^{3+}$，故 $g$ 约为 4.16 信号基本保持不变。而当热处理温度≥900℃时，蒙脱石的层状结构发生解体，这事实上也是一种相变过程，在这一相变过程中八面体中的 $Fe^{2+}$ 被氧化成 $Fe^{3+}$，造成前者的明显减弱和后者的显著增强，高岭石的热处理产物中也有类似的现象。当热处理温度为 1200℃时，蒙脱石的热产物中有莫来石矿物相生成，此时，被蒙脱石吸附的铁的微细氧化物和氢氧化物便会发生结构转变，从而使原来八面体中的结构铁和部分被蒙脱石吸附的铁的微细氧化物中的 $Fe^{3+}$ 主要进入莫来石晶格，部分替代 $Al^{3+}$ 的结晶位置，由原来弱场下的 $Fe^{3+}$ 信号 $g\approx2.1$ 转变为强场下的信号 $g\approx4.16$，造成 $g\approx2.1$ 谱峰的降低和 $g\approx4.16$ 谱峰的大大增强。蒙脱石经过500℃、900℃、1200℃等不同温度的热处理后，虽然晶体结构发生了很大的变化，但其斜方对称的 $(Al,Fe)O_6$ 单元仍然保存，只是随着热处理温度的不同，迁移进入八面体中的 Fe 的量不同而已。莫来石的晶体结构属斜方晶系，其 Fe 同样是斜方对称结构铁，纯莫来石 Fe 的 EPR 在 $g=4.17$ 处有一尖锐的吸收谱峰，与蒙脱石1200℃热产物 Fe 的 EPR 相似。因此，500℃以下蒙脱石中斜方对称的结构铁、500～900℃蒙脱石相变过程中的铁以及 1200℃莫来石相中的铁具有相似的结构状态。当热处理温度达到 1350℃时，蒙脱石的热产物中有堇青石矿物相生成，此时，有部分 $Fe^{3+}$ 经相变进入堇青石晶格，从而使莫来石的 $g\approx4.16$ 信号减弱，转变为堇青石的 $g\approx9.39$ 信号。

## 3.6 蒙脱石热相变物理模型

蒙脱石的层间水由与阳离子结合弱的“非结合水”及与阳离子结合紧密的“离子水”组成。对钙质蒙脱石而言，常温下 $d_{001}$ = 1.556nm 时，层间有连续的两层水分子。加热到 130℃ 时 $d_{001}$ = 1.41nm，非结合水基本脱去，层间由结合两层水分子的阳离子构成，但有一定的间断。当加热到 150℃时 $d_{001}$ =1.21nm，非结合水完全脱去，层间由结合一层水分子的阳离子构成，层间间断性更大。加热到 450℃时层间水脱失干净，$d_{001}$ =0.99nm，层间阳离子紧密嵌入层结构，丧失水化能力不可复水。当加热到 600～700℃ 时 $d_{001}$ =0.955nm，此时，羟基水开始失去，但蒙脱石仍保持层结构。阳离子交换容量（CEC）是衡量蒙脱石结构层电荷大小的重要指标，CEC 值的大小与结构层电荷及层间阳离子的水化状态有关。图 3.7 为蒙脱石热处理产物的阳离子交换容量层间距与热处理温度（25～600℃）的关系。

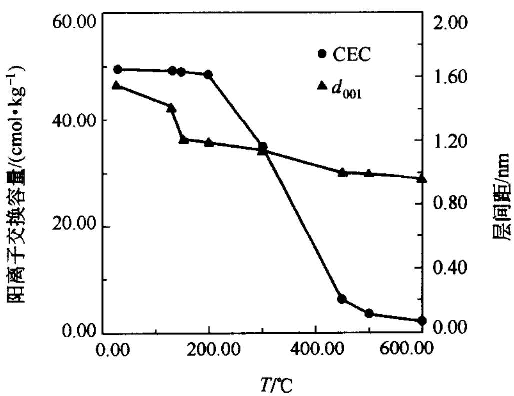



图 3.7　蒙脱石热处理产物的阳离子交换容量（CEC）、层间距 $d_{001}$ 与热处理温度的关系

蒙脱石热处理产物的 CEC 在热处理温度≤200℃时基本保持不

变，当温度达到300℃时，蒙脱石的CEC降低超过30%；温度超过450℃以后，CEC急剧降低，几乎失去了阳离子交换性能。蒙脱石热处理产物CEC的这种变化与其层间阳离子的水化-脱水状态有关。从差热曲线图上看，200℃正好是蒙脱石第一吸热谷谷顶的拐点位置，因此，温度小于或等于200℃时，蒙脱石层间阳离子虽然在不断地脱水，但仍呈水化状态，这时的层间阳离子在水溶液中是能够复水形成水化离子的，对蒙脱石的CEC也没有任何影响。温度超过200℃以后，情形则完全不同，这时层间阳离子开始完全脱水，随着温度的升高，完全脱水的半径较小的阳离子（如$Li^{+}$、$Mg^{2+}$、$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$等）开始离开层间域通过四面体片的六方通道进入八面体片中的空位，这就是Hofmann-Klemen效应。而半径较大的阳离子（如$Na^{+}$、$K^{+}$、$Ca^{2+}$等）由于空间位阻效应，不能迁入八面体片中，只能紧密嵌入四面体片结构层底面上形成共价键，这种阳离子是不能再进行水化作用的。由于小半径层间离子迁移进蒙脱石八面体片结构中，从而补偿了蒙脱石结构层的部分负电荷，使其层电荷减少，同时大半径阳离子嵌入四面体片结构层底面上而失去水化能力，这两个因素都使蒙脱石的CEC降低。当温度达到450℃时，层间小半径阳离子迁移和大半径阳离子嵌入基本完成，使蒙脱石基本丧失阳离子交换能力。蒙脱石热处理产物的层间距也随热处理温度的增大而下降，但CEC的变化要滞后于层间距的变化，这可能是由于层间距对层间离子的水化状态敏感，而CEC则受层间离子完全脱水后的状态影响。

当温度达到900℃时，蒙脱石的层状结构完全被破坏，并有新的矿物相$\mu$-堇青石产生。1000℃时，相变产生较多$\mu$-堇青石；温度达到1200℃时，$\mu$-堇青石失稳，分解为方英石相及莫来石相。当热处理温度达到1350℃时，方英石及莫来石的含量略有减少，并出现较多的含铁堇青石相。

# 4 酸活化黏土矿物材料的表面活性

工业活性（酸化）白土是由蒙脱石酸化而成的，是一种重要的精细化工和石油化工材料，可以作为吸附剂、渗滤剂、催化剂，广泛应用于各种油料的脱色及树脂、天然和合成蜡的精炼；芳烃、饱和烷烃中烯烃的分离；工业废油的再生回收、石油裂解，烯烃聚合催化，以及无碳复写纸的显色等领域。通过对蒙脱石在不同酸度活化后蒙脱石的晶体结构、表面结构变化的相关分析，探讨蒙脱石的活化酸度与酸化蒙脱石表面结构之间的规律性，可以在理论上提出较好的原料选择要求、最佳酸化工艺条件、质量监控手段等依据，有助于优质活性白土产品的开发生产。

## 4.1 酸化蒙脱石制备

将提纯后的蒙脱石样品粉碎至200目，分别以2.5%～30%体积分数硫酸活化，固液比为1：3，活化温度控制在（95±2)℃，在水浴中恒温活化2h。然后水洗沉淀，漂洗至pH＝3左右，离心脱水，90℃烘干。

## 4.2 酸化蒙脱石的化学组成及表面化学性质

不同酸度活化的蒙脱石的$Si/\Sigma(Al+Fe+Mg)$值见图4.1。从图中可见，蒙脱石的$Si/\Sigma(Al+Fe+Mg)$比率虽总体而言随酸化浓度的增大而增加，但在酸化浓度7.5%～17.5%范围内，比率增长较大，酸化浓度小于7.5%或大于17.5%时，比率增长缓慢。这

说明随着酸化浓度的增大，蒙脱石的$\sum$(Al+Fe+Mg)比 Si 更容易被酸溶蚀，蒙脱石随着酸化浓度增大其$\sum$(Al+Fe+Mg)溶出量变化比较稳定，据此可以推测，蒙脱石在 7.5%～17.5%的酸度范围内可能会有较好的活化效果。

图 4.2 表示出不同酸度活化的蒙脱石的 Si、Al 溶出量，在最佳活化酸度（7.5%～15%）范围内，蒙脱石的铝溶出量增大很快，当酸度>17.5%以后，铝的溶出量没有明显的增加。铝的溶出量与酸度近似成线性变化关系。

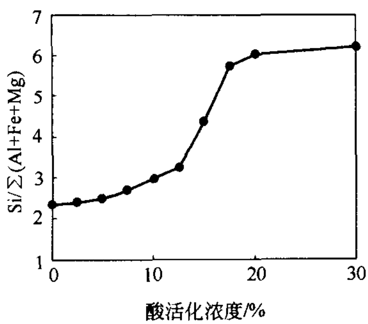



图 4.1 不同酸度活化的蒙脱石的 Si/$\sum$(Al+Fe+Mg)值

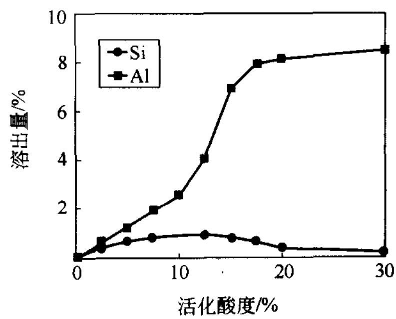



图 4.2 不同酸度活化的蒙脱石的 Si、Al 溶出量

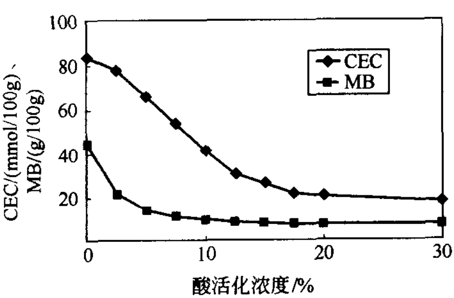



图 4.3 不同酸度活化的蒙脱石的阳离子交换容量和吸蓝量

图 4.3 为不同酸度活化的蒙脱石的阳离子交换容量和吸蓝量。从图中可以看出，蒙脱石的阳离子交换容量在低活化酸度下 CEC 就呈下降趋势。随着活化酸度的增大，CEC 迅速降低，其值约为原矿的 25%，所以蒙脱石的酸稳定性相对较差。蒙脱石吸蓝量与活化酸度的变化趋势图大致相似，即随着活化酸度的增大，蒙脱石的吸蓝量单调降低。

## 4.3 酸化蒙脱石的脱色性能

目前对于蒙脱石脱色能力的衡量，通常是采用菜油或棉籽油作为脱色介质，选用 510nm 波长的色谱（一般而言，矿物油及各种野生植物性油脂中色素的最大吸收峰在 510nm 波长左右），1cm 长的比色槽，以空气作为参比，在比色仪上比色（王鸿禧，1980 年）。将酸化处理后的各种蒙脱石样品在 80℃烘干，称取烘干的酸处理样品 1g，加在 30ml 的未精炼的菜油中，然后在 60℃水浴中加热 40min，并且每隔 10min 振荡搅拌一次以保持酸化样品在菜油中呈悬浮状态。实验产物用滤纸过滤，滤液（经酸化蒙脱石处理过的菜油）在岛津 UV-3000 比色仪上测定其吸光度（$E$）。活化黏土的脱色能力可用脱色率（$I$）来衡量（Grim，R. E. and Güven，N.，1987 年）：

$$I=\frac{E_0-E_1}{E_0}\times 100\%$$

其中，$E_0$ 表示未精炼的菜油在 510nm 波长下的吸光度；$E_1$ 表示经酸化蒙脱石处理过的菜油在 510nm 波长下的吸光度。

表 4.1 为经不同浓度 $H_2SO_4$ 处理后的蒙脱石的脱色率；图 4.4 为经不同浓度 $H_2SO_4$ 处理后的蒙脱石的脱色率变化曲线。

从图 4.4 可以看出，NH1 蒙脱石原矿的脱色率很低，只有 26。随着酸活化浓度的提高，脱色率增大很快，经浓度为 10%硫酸活化处理后，脱色率达到最大值 91。当酸活化浓度继续提高时，脱色率缓慢下降。因此对 NH1 蒙脱石而言，10%的活化酸度是其最佳活化酸度。

**表 4.1 经不同浓度 $H_2SO_4$ 处理后的蒙脱石的脱色率**

| 酸处理浓度/% | 样 品 | 510nm 下的吸光度(*E*) | 脱色率(*I*) |
|---|---|---|---|
| | 未精炼菜油 | 1.285 | 0 |
| 0 | NH1 | 0.951 | 26 |
| 2.5 | NH1 | 0.655 | 49 |
| 5.0 | NH1 | 0.360 | 72 |
| 7.5 | NH1 | 0.180 | 86 |
| 10.0 | NH1 | 0.115 | 91 |
| 12.5 | NH1 | 0.152 | 88 |
| 15.0 | NH1 | 0.270 | 79 |
| 17.5 | NH1 | 0.296 | 77 |
| 20.0 | NH1 | 0.321 | 75 |
| 30.0 | NH1 | 0.373 | 71 |

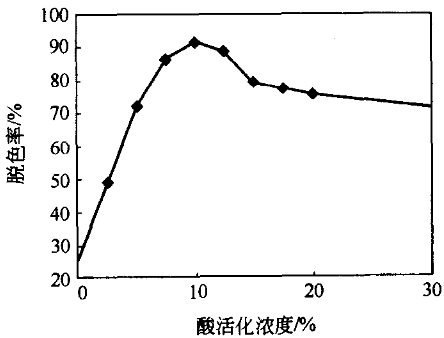



图 4.4 经不同浓度 $H_2SO_4$ 处理后的蒙脱石的脱色率变化曲线

# 4.4 酸化蒙脱石的表面酸性与比表面积

## 4.4.1 表面酸性

固体表面的酸性可以区分为 Brφnsted 酸和 Lewis 酸，Brφnsted 酸是指具有给出质子能力的物质，而 Lewis 酸则是指具有可接受电子对能力的物质。表征固体表面的酸性的类别和强弱一

般可以从固体表面吸附吡啶的红外光谱图中区别 Brφnsted 酸和 Lewis 酸，进而分别估算其含量（K. Tanabe，1970 年）。用吡啶作吸附质的红外光谱测定固体酸的表面酸性是目前广为应用的，也是最可靠的一种测定方法。研究表明，吡啶与固体酸表面形成配合物的红外光谱峰与吡啶离子的完全不同（E. P. Parry et al，1963 年），吡啶在固体酸上 1400～1700cm$^{-1}$区间的红外光谱峰如表 4.2 所示。

**表 4.2　吡啶在固体酸上 1400～1700cm$^{-1}$区间的红外光谱峰**

| 吡啶氢键键合 | 吡啶络合键合 | 吡啶阳离子 |
|---|---|---|
| 1400～1447(很强) | 1447～1460(很强) | |
| 1485～1490(弱) | 1488～1503(可变) | 1485～1500(很强) |
| | | 1540(强) |
| 1580～1600(强) | 1580(可变) | |
| | 1600～1633(强) | 1620(强) |
| | | 1640(强) |

蒙脱石是一类具有较强的表面酸性的黏土矿物，20 世纪初就用来作为固体酸催化剂。酸处理蒙脱石比未经酸处理的蒙脱石具有更强的 Brφnsted 酸性，并且这种酸性随蒙脱石成因、化学成分和结构的不同而异。图 4.5 为蒙脱石及其酸处理产物吸附吡啶后的红外光谱图。

从图 4.5 中可见，未经酸处理的蒙脱石的吸附吡啶红外光谱谱峰在 1540cm$^{-1}$和 1490cm$^{-1}$处出现两个峰。通常 1540cm$^{-1}$吸收带代表 Brφnsted 酸，1490cm$^{-1}$吸收带代表 Lewis 酸，两个峰的积分面积也大致相同，表明这两种蒙脱石的表面酸强度大致相同，其中 Brφnsted 酸和 Lewis 酸两者的含量也大致相等。随着酸处理浓度的增大，蒙脱石的 1540cm$^{-1}$吸收带强度增大较多，当活化酸度为 20%时，该吸收带强度达到最大，再继续增大活化酸度时，该吸收带强度反而急剧下降。而 1490cm$^{-1}$吸收带则随酸活化浓度的增大而略有减少。因此，蒙脱石随着酸处理浓度的增大 Brφnsted 酸强度增大，而 Lewis 酸强度则减小。

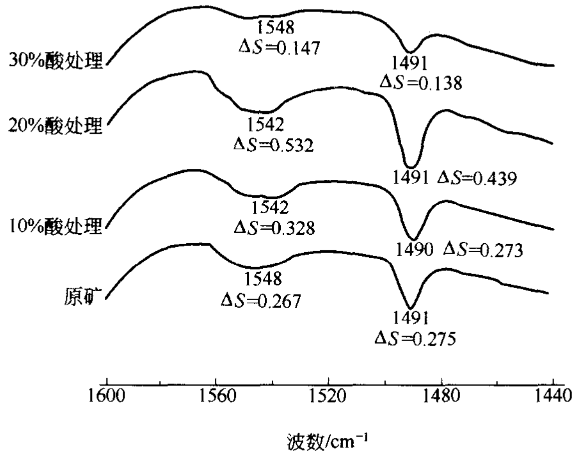



图 4.5　蒙脱石及其酸处理产物吸附吡啶后的红外光谱图

### 4.4.2　比表面积及粒度分析

黏土矿物的表面积多用比表面积来表示，即每克矿物所具有的总表面积数，单位是 $m^2/g$。通常测定表面积的方法是表面吸附法，即首先把样品脱气，然后再使样品吸附某种物质，同时用仪器监测样品的重量或已被吸附物质的数量。如果在被吸附物质达一分子层厚的点上，吸附的速度不连续，当被吸附物质的截面面积（分子面积）已知，则起吸附作用的总黏土矿物层的表面积就可以测定出来。

黏土矿物比表面的测定，较为经典的方法是 Brunauer 等（1938 年）的 $N_2$-BET 法。即用 $N_2$ 吸附和 BET 方程测定黏土矿物的表面积（Quirk，1955 年）。BET 法是基于 Brunauer-Emmett-Teller 提出的多层吸附理论，简称 BET 公式：

$$\frac{P}{V(P_0-P)}=\frac{1}{V_mC}+\frac{C-1}{V_mC}\cdot\frac{P}{P_0}$$

式中　$P$——被吸附气体在吸附温度下的平衡压力；

$P_0$——被吸附气体在吸附温度下的饱和蒸气压；

$V$——平衡压力 $P$ 下的被吸附气体的体积；

$V_m$——形成单分子吸附层时的吸附体积；

$C$——常数。

本文比表面积测定在美国 Quantachrome 公司的 NOVA 1000 型比表面积测定仪上进行；粒度分析仪为 JL—1155 型激光粒度分布测试仪。图 4.6 为蒙脱石经不同酸度处理后比表面积的变化值。图 4.7 为蒙脱石经不同酸度处理的粒度变化。从图 4.6 可以看出蒙脱石在浓度为 5%～17.5%硫酸处理下，其比表面积增大较快，而在 20%～30%酸处理下，其比表面积略有减少。

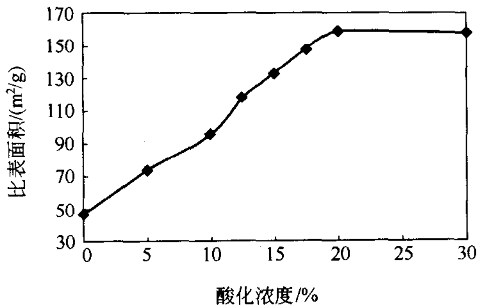



图 4.6　蒙脱石经不同酸度处理后比表面积的变化值

从图 4.7 可以看出蒙脱石在 5%～17.5%酸处理下，其颗粒粒径减小较快，而在 20%～30%酸处理下，其颗粒粒径减小较慢；HP 蒙脱石在 5%～30%酸处理下，其颗粒粒径成线性减小，同时

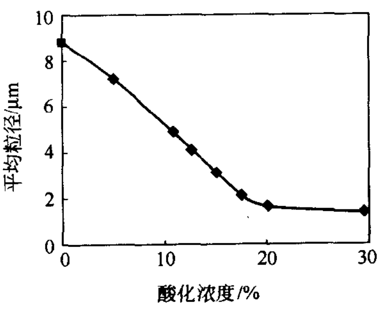



图 4.7　蒙脱石经不同酸度处理的粒度变化

减小的幅度也很小。

黏土矿物的比表面积通常与其颗粒粒径成反比，即粒径越大，比表面积越小，粒径越小，则比表面积越大。图 4.6 与图 4.7 验证了这种变化关系。

## 4.5 蒙脱石及其酸处理产物的谱学研究

### 4.5.1 蒙脱石及其酸处理产物的 X 射线衍射特征

图 4.8 为蒙脱石及其酸处理产物的粉晶 X 射线衍射图。未经酸处理的蒙脱石其 $d_{001}=1.59\text{nm}$，当处理酸度小于 10%时，蒙脱石 X 射线衍射谱的变化幅度很小，当处理酸度超过 15%时，蒙脱

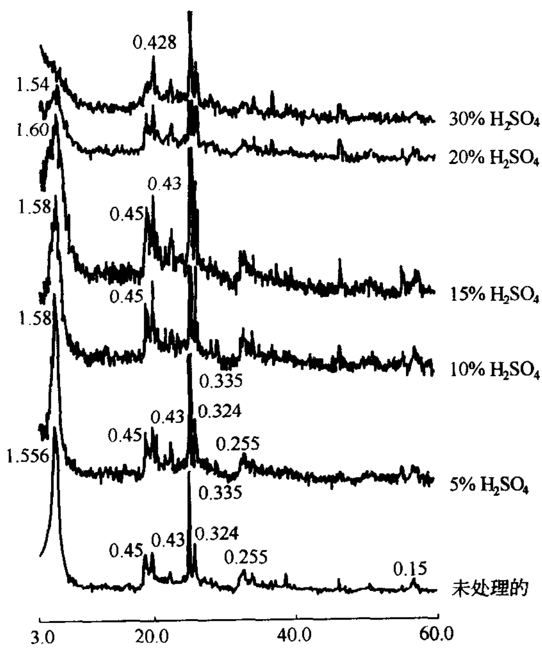



图 4.8 蒙脱石及其酸处理产物的粉晶 X 射线衍射图

石的 $d_{001}$ 衍射峰强度明显降低，同时衍射峰的半高宽明显增大，说明结晶度下降。另外，$\alpha$-石英的衍射峰强度有所加强，这种增强是由于蒙脱石四面体片中的 Si 原子在酸作用下从结构层中溶出后，重新结晶成 $SiO_2$ 所致。当处理酸度超过 20%时，蒙脱石的 $d_{001}$ 衍射峰强度进一步减弱，但其他衍射峰如 $d_{020}$、$d_{060}$ 的强度与原土相比变化不大。当处理酸度为 30%时，蒙脱石的 $d_{001}$ 衍射峰消失，其他衍射峰的强度也有明显的降低，而 $\alpha$-石英的衍射峰仍然保持较大的强度，说明在这一酸度下蒙脱石的层间结构受到较大的破坏。

### 4.5.2 蒙脱石及其酸处理产物的红外光谱分析

图 4.9 为蒙脱石及其酸处理产物的红外光谱图。与未酸化处

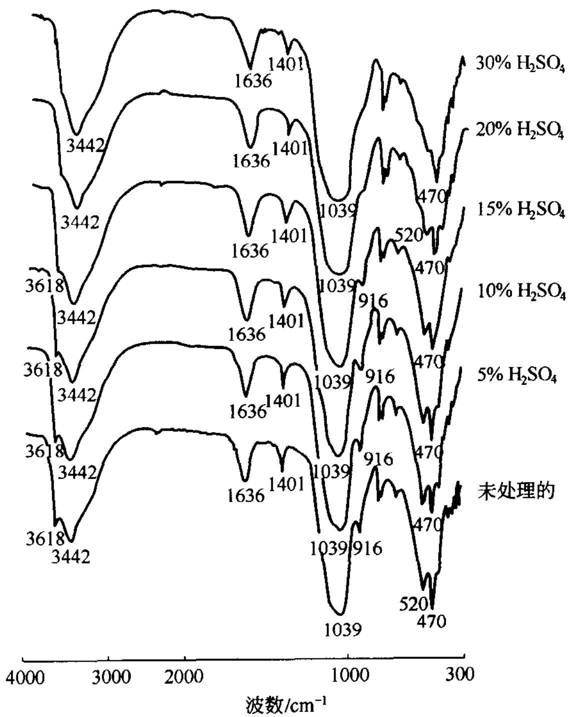



图 4.9 蒙脱石及其酸处理产物的红外光谱图

理的蒙脱石相比，10%酸度以下，3627cm$^{-1}$左右的 OH 基伸缩振动吸收峰保持不变，15%酸度以上 OH 基伸缩振动吸收峰基本消失。蒙脱石 916cm$^{-1}$左右的 OH 基弯曲振动峰（AlAlOH）随着酸处理浓度的升高，其变化趋势由峰→肩→消失。520cm$^{-1}$附近的 Si—O—Mg 吸收峰随着酸处理浓度的升高其谱峰强度减弱，但并不消失。蒙脱石中杂质矿物石英的谱峰随着酸处理浓度的升高而有所增大。

**4.5.3　蒙脱石及其酸处理产物的固体高分辨魔角旋转核磁共振谱**

固体核磁共振技术目前应用于黏土矿物的研究主要是魔角样品旋转核磁共振，简称 MAS NMR。在 MAS NMR 谱中，化学位移是一个很重要的物理量，它能反映核的配位数、聚合度、次近邻和次次近邻核的影响以及键长、键角等结构变化。一磁性核的化学位移是由于核的局域环境变化改变了核外电子对核的屏蔽，从而对核的 Zeeman 相互作用产生微扰，使共振线发生漂移。具体用样品和参照物中某种核的共振频率的相对差定义为该核的化学位移，用 $\delta$ 表示，以 $10^{-6}$ 为单位。黏土矿物的样品研碎至－200 目，核磁谱中 $^{29}Si$ 和 $^{27}Al$ 化学位移值 $\delta$ 分别以四甲基硅烷（TMS）和 $AlCl_3$ 溶液为参照物。一般 $^{29}Si$ 的 $\delta$ 误差在 $1\times10^{-6}$ 以内，$^{27}Al$ 的 $\delta$ 由于四极相互作用的影响，谱线较宽，误差较大。

图 4.10（a）为蒙脱石及其酸化产物的 $^{29}Si$ 谱。由图中可知，未经酸处理的蒙脱石的 $^{29}Si$ 谱其共振谱峰位置为 $-93.3\times10^{-6}$，$-107.3\times10^{-6}$ 是杂质矿物 α-石英的共振谱峰。经浓度为 10% 的 $H_2SO_4$ 处理后，蒙脱石 $-93.3\times10^{-6}$ 的谱峰强度降低了 15%，且谱峰宽化。经浓度为 20% 的 $H_2SO_4$ 处理后，蒙脱石 $-93.3\times10^{-6}$ 的谱峰继续降低（比未经酸处理的谱峰降低 40%），同时在 $-102.3\times10^{-6}$、$-110.0\times10^{-6}$ 处出现新的谱峰，这表明经过浓度较大的酸处理后，蒙脱石的 $Q^3Si$ 结构（$-93.3\times10^{-6}$）已有部分转变为畸变的 $Q^3Si$ 结构（$-102.3\times10^{-6}$）和 $Q^4Si$ 结构（$-110.0\times10^{-6}$）。经浓度为 30% 的 $H_2SO_4$ 处理后，$-93.3\times10^{-6}$ 的谱峰已大大减弱，同时 $-102.3\times10^{-6}$ 和 $-110.0\times10^{-6}$ 处的

谱峰强度有所增大。在酸处理过程中，未酸化处理的蒙脱石谱峰与10%、20%和 30% $H_2SO_4$ 处理后的蒙脱石谱峰的强度之比为3.5∶3∶2∶1。图 4.10（b）为蒙脱石及其酸化产物的$^{27}Al$谱。在酸处理过程中，虽然八面体片中有 Al 的溶出，但蒙脱石及其酸化产物的$^{27}Al$谱却基本上没有什么变化，这与郭九皋等报道的酸化蒙脱石的$^{27}Al$谱完全不同。这可能是由于酸化处理的条件及工艺有所不同，而导致蒙脱石八面体片中有 Al 的溶出方式不同，从而使 Al的结构状态有所差异所致。

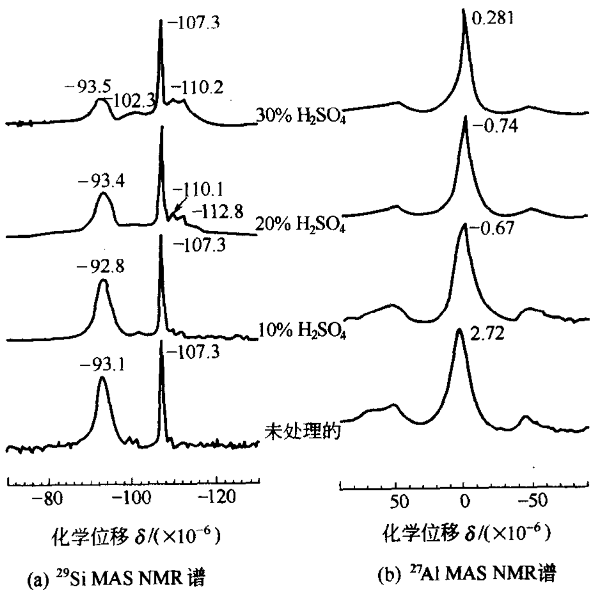



图 4.10 蒙脱石及其酸处理产物的固体高分辨魔角旋转核磁共振谱

### 4.5.4 蒙脱石及其酸处理产物的原子力显微镜研究

原子力显微镜（atomic force microscope，简称 AFM）是 20世纪 80 年代中期发展起来的一种新型的表面结构分析仪器。它能观察扫描隧道显微镜（STM）不能观察到的非导体物质的高分辨表面形貌。自 Binnig 等 1985 年发明原子力显微镜以来，人们已通

过接触模式（contact mode）的原子力显微镜研究了钠长石、石墨、氮化硼、辉钼矿；生物体内的丙氨酸高分子链以及纤维朊单体的实时聚合；红细胞、细菌和集成电路片的原子级的表面结构。此外人们还利用原子力显微镜绘制磁力，并得到了很高的分辨率。Hansma（1988 年）还获得了覆盖在 NaCl 表面的单原子台阶的图像。原子力显微镜为观察非导体物质表面的微观表面形貌开创了一种新的原子级水平上的观察方法。黏土矿物以其特有的晶体结构，(001) 的完全解理面，特别适合于用 AFM 对其表面结构、表面反应过程等进行研究。

原子力显微镜通过测量物体表面和挠性针尖之间的原子力来给出表面图像。即将带有极细针尖的微悬臂在样品的表面上方进行扫描，通过感应固定挠性微悬臂与样品表面间的排斥原子力，这种力通过测量针尖和后面带有隧道电路微悬臂间的偏转而得出。样品放置在 *X-Y-Z* 压电扫描器上，原子力显微镜见图 4.11。

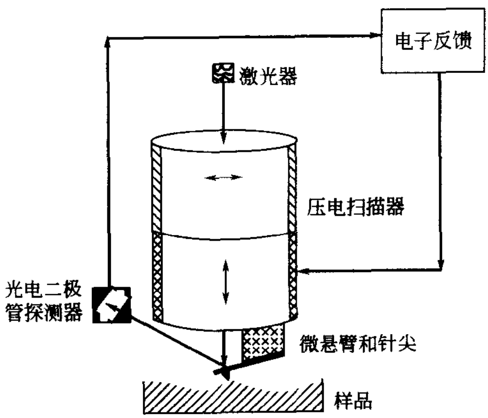


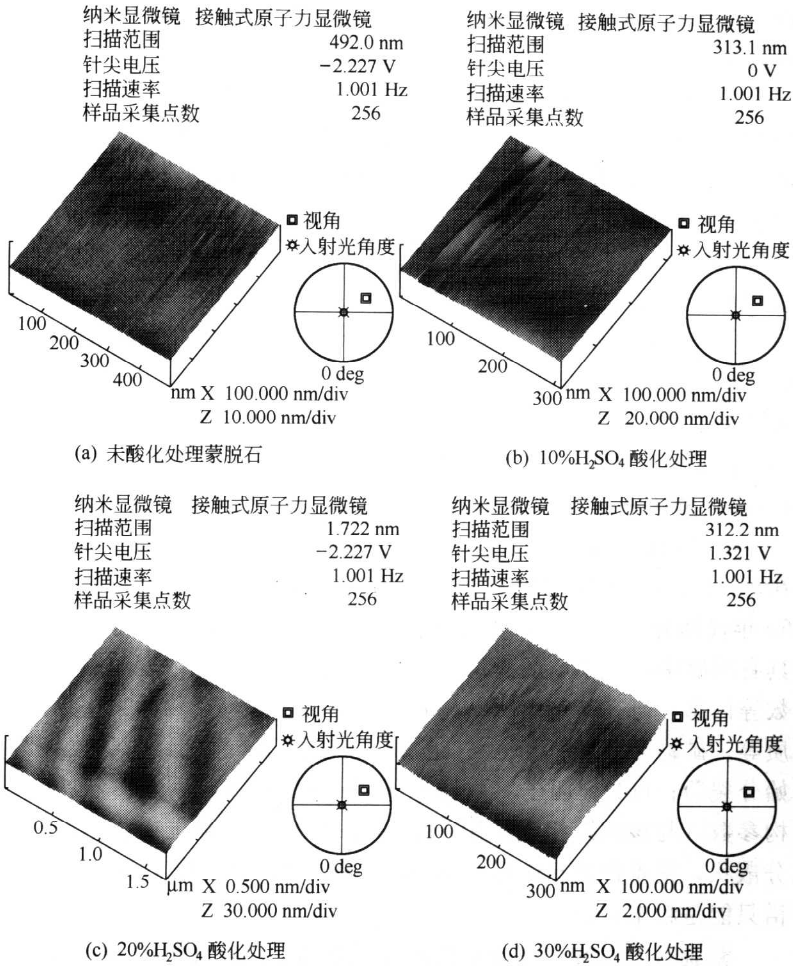

图 4.11　原子力显微镜图示

AFM 的校正元件是力感应微悬臂，微悬臂通常选用力学常数为 $10^{-2}$～10N/m、共振频率为 20～200kHz 的材料制成。美国 Digital 公司的 Nanoscope Ⅲ系统，一般使用一个 V 形 200μm 长的

$Si_3N_4$ 微悬臂，由两个直臂交叉成 60°角。此微悬臂的力学常数大约为 0.12N/m，共振频率将近 200Hz。V 形能减少微悬臂的横向弯曲。微悬臂的一面镀有 40.0nm 厚的金，它能为钨尖针和微悬臂间的隧道回路提供导体表面。微悬臂尖部的显微突出（可能是单个原子）有可能获得原子级分辨图像。微悬臂上足够尖锐的针尖是 AFM 获得原子级分辨率的保障。

操作 AFM 的第一步就是在微悬臂和针尖之间建立稳定的隧道电流，系统的反馈利用高速可变电流使针尖和微悬臂分离维持在几十个纳米的恒定距离来监测隧道电流。当系统没有样品放置时，可以观察到隧道电流的快速波动，这归属于微悬臂的热噪声。当系统中有样品放入时，控制系统便使样品与微悬臂接近，并控制 $Z$ 轴方向压电电极的直流电位。样品与微悬臂接触后便会改变微悬臂的力学性质，减少它的热振动幅度。结果当样品与微悬臂刚开始接触，隧道电流噪声便突然减少。这时系统便控制使样品移远一些，微悬臂朝后偏转，随着微悬臂的运动，可以监测到隧道针尖的位置变化。AFM 工作时，微悬臂的典型偏移为 100nm，这与 V 形微悬臂受 $1.2\times10^{-8}$N 力相一致。朝样品施加力的大小并不重要，因为系统的平均偏差有时会变化数十纳米，但这并不会影响图像的质量，AFM 一般在 $X$ 方向以 1800Hz，$Y$ 方向以 18Hz 的频率对样品进行扫描。慢反馈反应会阻止隧道针尖随微悬臂偏转而变化，这种偏转是与表面突起相关的快变化。隧道电流的调制结果通过高频滤波器除去平板背景倾斜的影响，使用射频图像处理器和时间滤波器在电视上显示黑白图像。这种“可变的偏移”图像模式以每秒 18 帧的速率产生实时图像。当图像足够稳定时，时间滤波器便提高图像的信号-噪声比，最后通过计算机上的图像处理软件，便可得到理想的表面微形貌图像。

黏土矿物是由硅氧四面体以三个角顶彼此相连，同时又分布在一个平面内的含水层状硅酸盐矿物。由于黏土矿物都具有沿（001）的完全解理面，且结构层彼此堆垛相连，因此特别适合用 AFM 研究。图 4.12 为蒙脱石原样及不同浓度 $H_2SO_4$ 处理产物的 AFM 图




(a) 未酸化处理蒙脱石　　(b) 10%$H_2SO_4$ 酸化处理

(c) 20%$H_2SO_4$ 酸化处理　　(d) 30%$H_2SO_4$ 酸化处理

图 4.12　蒙脱石原样及不同浓度 $H_2SO_4$ 处理产物的 AFM 图像

像。从图中可以看出，蒙脱石原样表面比较完整、平坦［图 4.12（a)］；与浓度为 10％的 $H_2SO_4$ 作用后，其表面产生一定程度的突起，但这种表面突起的范围并不很大［图 4.12（b)］；与浓度为 20％的 $H_2SO_4$ 作用后，其表面的突起加强，且这种表面突起分布

很广且比较规则有序［图 4.12（c）］，呈有规律的明暗相间条纹分布。与同一浓度下的 $^{29}Si$ 谱相对应，此时出现较多的 $-110.2\times10^{-6}$ $Q^4$ Si 谱峰。这与蒙脱石硅氧四面体片中的 Si—O 骨架在 $H^+$ 的作用下发生结构重组，使部分 $Q^3$ Si 环境转变为畸变的 $Q^3$ Si 环境和 $Q^4$ Si 环境有关，AFM 图中亮的凸起部分对应着 $Q^4$ Si 环境或畸变的 $Q^3$ Si 环境，暗的凹入部分则为 $Q^3$ Si 环境；与浓度为 30% 的 $H_2SO_4$ 作用后，其表面的 AFM 图像中，突起非常强烈且排布呈致密、无序状［图 4.12（d）］，使整个硅氧四面体片呈现严重的扭曲突起状，从而使蒙脱石平整的层状结构受到破坏而使其表面粗糙化，与此相对应的同一浓度下的 $^{29}Si$ 谱中 $-93.5\times10^{-6}$ 的 $Q^3$ Si 谱峰大部分转变为 $-102.3\times10^{-6}$ 的畸变 $Q^3$Si 谱峰和 $-110.2\times10^{-6}$的 $Q^4$ Si 谱峰。

### 4.5.5 酸化蒙脱石的电子顺磁共振谱

电子顺磁共振（EPR）现象是前苏联物理学家 к. к. завойский 在 1944 年发现的，常用来研究具有未成对电子的化合物，20 世纪 60 年代初开始应用于矿物学研究。矿物的 EPR 谱可以提供矿物中具有顺磁中心的杂质的配位数、价态、局域对称、浓度和晶体场参数等信息，研究基态电子结构和化学键性，解释矿物的某些物理性质等。矿物 EPR 谱一般由三组参数表征：(a) 精细结构参数（“初始分裂”）；(b) *g* 因子（由磁场作用产生的分裂）；(c) 超精细结构参数（与核磁矩相互作用产生的分裂）。由于黏土矿物一般呈细分散状，很难得到足够用于 EPR 测试的单晶体，所以蒙脱石 EPR 谱只能是粉末谱。

蒙脱石中通常存在微量的过渡元素离子以及无机的和有机的自由基，这些顺磁中心正好是 EPR 技术研究的对象，其中研究最多的是 $Fe^{3+}$。在低对称晶场中 $Fe^{3+}$ 可用自旋 Hamilton 量来描述：

$$\hat{H}=g\beta\vec{B}\times\vec{S}+D\left[S_z^2-\frac{1}{3}S(S+1)\right]+E(S_x^2-S_y^2)$$

式中第一项表示电子 Zeeman 分裂，第二、三项分别表示零场分裂的轴对称和斜方对称的晶场分量。$\vec{S}$ 为 $Fe^{3+}$ 自旋磁矩，$S_x$、

$S_y$、$S_z$ 为其沿晶体场主轴（$X$、$Y$、$Z$）方向的分量，$\beta$ 为电子的 Bohr 磁子，$D$ 和 $E$ 为晶场势按球谐函数展开的分量（展开系数），$B$ 为磁场强度。B. A. Goodman（1978 年）曾用 EPR 研究过蒙脱石，证明铁在其中有两种形式：处于近斜方对称的结构铁（$g\approx$ 4.3）及附于蒙脱石晶体表面的某种超微粒富铁相（$g\approx2$）。

图 4.13 为蒙脱石及其酸处理产物的 EPR 谱图。天然蒙脱石经不同浓度 $H_2SO_4$ 处理后，其 EPR 谱发生一些变化。具体表现为随着酸处理浓度的增大，$g\approx2.1$ 信号减弱明显，而 $g\approx4.16$ 信号强度减弱则不很明显。这说明酸处理主要溶出层间可交换性的 $Fe^{3+}$ 和被吸附的铁的氧化物、氢氧化物。

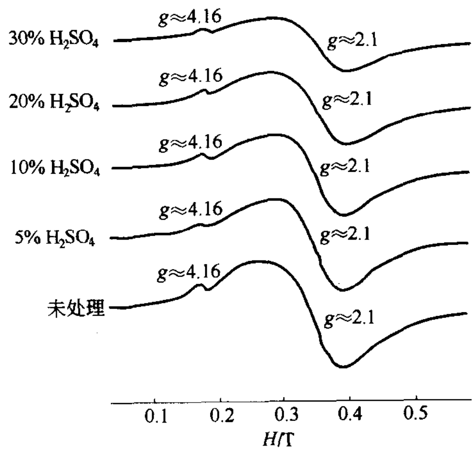



图 4.13　蒙脱石及其酸处理产物的 EPR 谱图

## 4.6　讨论

蒙脱石酸化处理的实质是通过酸化使蒙脱石的表面结构发生变化。酸处理除了能溶解蒙脱石原样中的杂质，提高其白度外，还表现为：(a) 小半径的 $H^+$ 离子交换蒙脱石层间的可交换性阳离子；(b) 溶解蒙脱石八面体片中的 $Al^{3+}$、$Fe^{3+}$、$Mg^{2+}$ 等金属离子；

(c) 使蒙脱石四面体片中的 Si—O 原子团发生结构重组，生成畸变的 $Q^3$ 硅结构和 $Q^4$ 硅结构。活化后的蒙脱石随着八面体片中阳离子的溶出和四面体片中硅结构的重组变化，使得其表面结构发生很大变化，因而增强了蒙脱石的表面酸性，增大了它的吸附性能。

脱色性能是衡量活性白土品质的重要标志，酸化蒙脱石能脱除（吸附）多种油脂色素（如 $\alpha$ 胡萝卜素、$\beta$ 胡萝卜素、叶黄素、叶绿素、棉酚、氧化色素、血红素等），同时蒙脱石经酸处理后，其阳离子交换容量大大下降，因此活性白土的超当量吸附不是离子性交换吸附，而是化学和物理吸附色素的分子。其脱色的根源是由于酸化作用改变了蒙脱石的表面结构，使其表面形成畸变的 $Q^3$ 硅结构和 $Q^4$ 硅结构，而具有 Brϕnsted 酸活性。大多数的色素分子都具有活性的负电中心，因此能和活性白土上的 Brϕnsted 酸位形成共价键而被吸附。

关于酸化蒙脱石的表面酸性，国外学者研究认为，蒙脱石经酸处理以后，其八面体片中的 $Al^{VI}$ 应有部分转变为 $Al^{IV}$，这种转变后的 $Al^{IV}$ 对应着 Lewis 酸位，并且把这种转变后的 $Al^{IV}$ 作为活性白土标志。我们的研究则认为酸化蒙脱石的结构变化不仅仅是八面体片中 Al 的变化，它与硅氧四面体片的结构变化也应有密切的关系，因此，酸化蒙脱石八面体片中 $Al^{IV}$ 的变化对应着 Lewis 酸位，而硅氧四面体片的结构变化则对应着 Brϕnsted 酸位，这两种酸位对活性白土性质都有重要的影响。

# 5 无机柱撑黏土矿物材料的制备与表征

## 5.1 蒙脱石的单核柱撑研究

柱撑蒙脱石是由柱化剂（或交联剂）在蒙脱石层间呈“柱”状支撑接触的新型类沸石层柱状催化剂，具有大孔径，大比表面积，微孔量高，耐热性好，表面酸性强等特点，在一些重油、渣油等大分子的催化裂化上有独特的作用。柱化剂（或交联剂）可以是：(a) 烷基季铵离子；(b) 双环胺阳离子；(c) 金属螯合物；(d) 多核羟基金属阳离子。

多核羟基金属阳离子是最理想的柱化剂，主要是羟基铝。此外，还有羟基锆阳离子、羟基铬阳离子、羟基钛阳离子、羟基硅阳离子和羟基铌钽阳离子等。1979 年，Barrault 首次合成 Al-Cr 复合柱撑黏土。以后，人们又先后合成了羟基 Al-Cr，羟基 Al-Zr，羟基 Al-Si，羟基 Al-Mg，羟基 Al-M（M＝过渡金属），羟基 Al-$UO_2^{2+}$，羟基 Al-Ga 和羟基 Al-Fe 等多种复合柱撑黏土。

由此可见，人们对柱撑蒙脱石的研究似乎已进行得相当深入。但不难看出，所有的多核羟基金属阳离子柱化剂都是以羟基铝离子（Keggin 离子）为基础的，但人们对羟基铝离子的制备及探讨则进行得很少。而 Keggin 离子的制备恰恰是成功制备柱撑黏土的关键所在。

### 5.1.1 Keggin 离子的制备

#### 5.1.1.1 Al（Ⅲ）溶液的水解特性

考察 Keggin 离子制备是否成功的关键是 Keggin 离子的稳定

性。$AlCl_3$ 水溶液在不同的碱度条件下能水解产生多种复杂的聚合阳离子。目前还没有任何一种分析方法能够全面而准确地检测出铝水解聚合溶液中所有聚合阳离子的形态组成分布。近年来较为普遍采用的是 Al-Ferron 逐时络合比色法和 $^{27}Al$ 核磁共振（NMR）法。J. W. Akitt 等人（1972 年）对 $AlCl_3$ 水溶液在不同的碱性条件下水解产物的 $^{27}Al$ 核磁共振谱的研究、Stumm（1968 年）根据不同时间测定 $AlCl_3$ 水溶液水解产物的 Al-Ferron 逐时络合比色吸光值的变化都表明，在弱碱性条件下，$AlCl_3$ 水溶液水解产物形态可分为三种：(a) 单体形态，包括$[Al(OH_2)_6]^{3+}$、$[Al(OH)]^{2+}$、$[Al(OH)_2]^+$等；(b) 低聚物形态，包括$[(H_2O)_8Al_2(OH)_2]^{4+}$、$[Al_3(OH)_4]^{5+}$、$[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$等；(c) 中高聚合物$[Al_{10}(OH)_{22}]^{8+}$、$[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$（Keggin 离子）、$[Al_{24}(OH)_{60}]^{12+}$等多种阳离子。随着 $OH^-$ 与 $Al^{3+}$ 离子摩尔比 $m=[OH^-]/[Al^{3+}]$的不同，水解成 Keggin 离子的量也不同。在溶液中主要存在下列平衡：

$$[Al(OH_2)_6]^{3+}+H_2O \Leftrightarrow [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}\ H_3O^+$$

$$[Al(OH)_6]^{3+}[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} \Leftrightarrow [Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}+H_3O^+ +H_2O$$

$$[Al(OH)_6]^{3+}+[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}+[Al_{10}(OH)_{22}]^{8+}+2H_2O \Leftrightarrow$$

$$[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}+8H^+$$

5.1.1.2　Keggin 离子的制备原理

用分析纯的试剂 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 配制成 0.5mol/L 的溶液，制备时缓慢滴加适宜浓度的 $Na_2CO_3$ 溶液达到预定的 OH/Al 比。在滴碱过程中进行强烈搅拌，用 DZ-2 型自动电位滴定计测定缓慢加碱时 $AlCl_3$ 水溶液水解聚合反应过程的 pH 值变化，测量电极为 232 型玻璃电极，参比电极为 231 型饱和甘汞电极，仪器的 pH 值用邻苯二甲酸氢钾标准 pH 值缓冲溶液进行校正。Al（Ⅲ）的 pH 滴定曲线如图 5.1 所示。在滴碱过程中，忽略阴离子 $Cl^-$ 对水解聚合的影响，因已有研究表明，只有当 pH>6 时，$Cl^-$ 才会对水解聚合络阴离子产生影响。

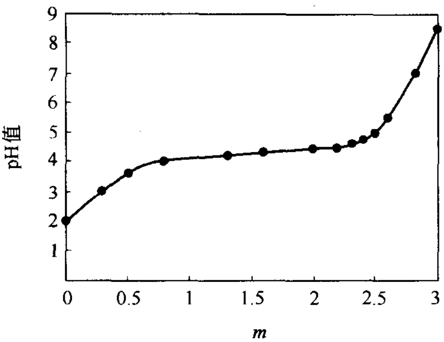



图 5.1　$AlCl_3$ 溶液的 pH 滴定曲线

图 5.1 为 $AlCl_3$ 溶液的 pH 滴定曲线图，Al（Ⅲ）的 pH 滴定曲线大致有两个转变点：第一个转变点出现在 $m=0.5$ 处；第二个转变点出现在 $m=2.4$ 处。在 $AlCl_3$ 的水解反应过程中，滴加的 $OH^-$ 与 $Al^{3+}$ 逐步结合而生成各种羟基络合物，pH 反应曲线不断上升。根据 pH 反应曲线变化，可把 $AlCl_3$ 溶液的水解聚合反应过程分为三个阶段：(a) 水解初始阶段，即 $m\leqslant 0.5$ 时，聚合反应尚未开始，滴加的 $OH^-$ 与 $Al^{3+}$ 络合生成单核羟基络离子，溶液的 pH 值逐渐升高；(b) 聚合阶段，即 $0.5<m\leqslant 2.4$，水解聚合反应迅速进行，滴加的 $OH^-$ 使单核羟基络离子进一步聚合生成多核聚合羟基络离子，随着 $m$ 值的增加，滴加的 $OH^-$ 几乎全部结合，聚合体迅速增大，此时溶液中游离的 $H^+$ 离子浓度变化不大，pH 反应曲线变化趋于平缓；(c) 溶胶-沉淀生成阶段，即 $m>2.4$，生成的高聚物逐渐向溶胶-沉淀生成方向转变，聚合物对 $OH^-$ 的吸收逐渐趋于饱和，此时继续滴加 $OH^-$，溶液中生成局部沉淀并导致 pH 值迅速升高。当 $m=3.0$ 时，聚合物全部生成沉淀 $Al(OH)_3$，pH 值升高至 8.5 以上。

随着滴碱速率的不同，水解反应具有不同的反应历程，且水解聚合产物的形态分布也不同，不同加碱过程中的铝水解聚合可能的反应见图 5-2。

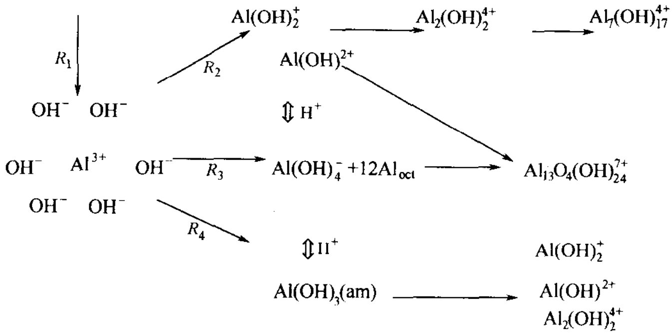



图 5.2 不同加碱过程中的铝水解聚合可能的反应

图中，$R_1$ 表示加碱速度；$R_2$ 表示低聚体的生成速度；$R_3$ 表示 Keggin 离子的生成速度；$R_4$ 表示 $Al(OH)_3$ 沉淀的生成速度。当一次加碱过多时，则 $R_1$ 很大，故 $R_3$ 和 $R_4$ 也大。反应初始产生局部瞬时的碱过饱和作用不仅导致大量的 $Al(OH)_3$ 凝胶生成，同时也会生成较多的 $Al(OH)_4^-$ 阴离子，在酸性铝溶液及加热过程中，这些凝胶沉淀物一方面会逐渐溶解而生成单体或低聚合物，另一方面这些单体或低聚合物又会发生水解聚合反应并与溶液中的 $Al(OH)_4^-$ 直接作用而生成 Keggin 离子。所以反应过程取决于生成凝胶沉淀物的溶解速度。随着 $m$ 值增大，发生在固-液界面间的沉淀-溶解反应减慢，而溶液中的对 Keggin 离子聚合物形成具有决定性作用的 $Al(OH)_4^-$ 含量也逐渐增大，即 $R_3$ 增大。因而导致在低 $m$ 值时，溶液中有四种形态共存，而在高 $m$ 值时，只有 Keggin 离子和 $Al(OH)_3$ 凝胶两种形态交替变化。因此，一次加碱法生成 Keggin 离子不易控制，容易产生 $Al(OH)_3$ 凝胶杂质，且 Keggin 离子的产率不高。

相反，对于微量加碱法而言，由于微量滴碱是极缓慢地滴碱并同时加以搅拌。尽管在瞬时微区间也可能形成碱过饱和作用，但其影响似乎很小。因为 $R_1$ 极小，故其他三种生成速度也很小。因此，此反应可看成发生在溶液中的水解-聚合-沉淀作用。可假设滴

加的 $OH^-$ 在溶液中能均匀地分散开，并与溶液中的 $Al^{3+}$ 逐步地结合而生成单体羟基络离子，随着 $m$ 值的增加而逐步水解聚合并导致羟基聚合物的分子量逐渐增大。在低 $m$ 值时滴加的碱将会很快被分散均匀，因而溶液中产生不均匀的 pH 值区间和生成的 $Al(OH)_4^-$ 很少，反应以 $R_2$ 为主导，生成产物主要是低聚物形态，如 $Al_2$、$Al_7$ 等，在高 $m$ 值时，由于随着 $m$ 值增大，溶液中的 pH 值增加，酸碱中和速度减慢，同时形成不均匀 pH 值区间并导致 $Al(OH)_4^-$ 的生成量增大，反应以 $R_3$ 为主导，形成有利于 Keggin 离子生成的条件，从而导致 Keggin 离子含量迅速增加。此外，在微量滴碱过程中，其他一些低聚物也可能生成，但它们或者含量甚微或者是不稳定的形态，在陈化期间将会消失。

羟基铝溶液的 $^{27}$Al-NMR 谱见图 5.3，随着 $m=[OH^-]/[Al^{3+}]$的不同羟基铝柱溶液的 $^{27}$Al-NMR 谱有所不同。当 $m=2.4$ 时，羟基铁铝柱溶液在 $62.7\times10^{-6}$ 和 $0\times10^{-6}$ 处出现两个共振峰，它们分别为 Keggin 离子$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$中心四面体的 $Al^{3+}$ 和自由八面体$[Al(H_2O)_6]^{3+}$的谱峰位置。说明此时柱溶液中存在着 Keggin 结构。当 $m=2.0$ 时，$62.7\times10^{-6}$ 的共振谱峰的强度明显减弱，且谱峰宽化，说明此时柱溶液中 Al 的配位数出现畸变的结构，且四配位的铝减少。当 $m=1.5$ 时，$62.7\times10^{-6}$ 的共振谱峰很小，$0\times10^{-6}$ 的共振谱峰保持不变，说明此时柱溶液中的 Keggin 结构 $Al_{13}$ 聚体的含量已经很少，$Al^{3+}$ 主要以自由的$[Al(H_2O)_6]^{3+}$的形式存在，$AlCl_3$ 溶液的 $m=0$，此时溶液中的 $Al^{3+}$ 没有 Keggin 结构，全部以$[Al(H_2O)_6]^{3+}$的形式存在，只在 $0\times10^{-6}$ 处出现共振谱峰。因此制备 Keggin 离子的最佳$[OH^-]/[Al^{3+}]$比应为 2.4。

5.1.1.3　Keggin 离子的制备方案

表 5.1 为用 $Na_2CO_3$ 溶液制备 Keggin 离子的简单方案，具体步骤如下。

① 取一定浓度的 $AlCl_3$ 水溶液 200ml 置于大烧杯中，再按$m=[OH^-]/[Al^{3+}]=2.4$左右的比例取相应数量的$Na_2CO_3$溶液置于

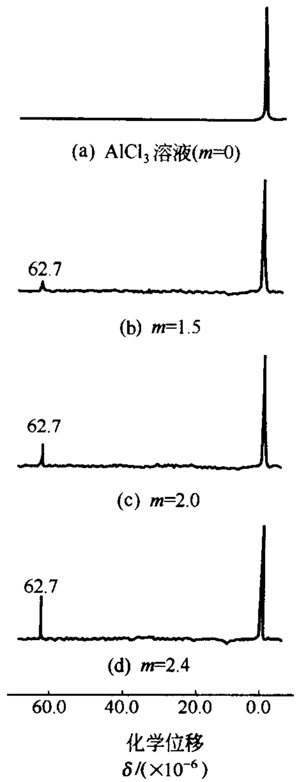



图 5.3　羟基铝溶液的[27] Al-NMR 谱

**表 5.1　用 $Na_2CO_3$ 溶液制备 Keggin 离子**

| 水解溶液 | 反应温度/℃ | 反应时间/h | 陈化温度/℃ | 陈化时间/h | $m=\frac{[OH^-]}{[Al^{3+}]}$ | 最终pH值 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.0mol/L $Na_2CO_3$＋0.5mol/L $AlCl_3$ | 80 | 2 | 60 | 48 | 2.4 | 4.73 |

滴定管中。

② 在不断搅拌的情况下，将碱液滴状加入 $AlCl_3$ 水溶液中，反应温度控制在 80℃左右。

③ 反应结束后继续搅拌 2h，然后将水解液置于恒温水浴中，温度控制在 60～70℃之间，陈化 2d。

### 5.1.2 柱撑蒙脱石的制备

分别将 HP 和 NH 蒙脱石按第二章所述的方法提纯，取一定量的蒙脱石按下列步骤制备柱撑蒙脱石。

① 将钠化改性后的蒙脱石配成“浓度”为 4.5g/L 的悬浊液，取此悬浊液 50ml 置于大烧杯中，按 Al/蒙脱石＝10mmol/g 的比例取相应数量的柱化液置于滴定管中。

② 将柱化液不断滴入 $Na^+$ 型蒙脱石浆液中，柱化过程中需磁搅拌器不断搅拌，反应温度控制在 80℃左右为好。

③ 滴完柱化液后，继续搅拌 2h，然后置于恒温水浴中，温度控制在 60℃，陈化 2d。

④ 将柱撑产物置于离心机中离心，弃去清液，再用蒸馏水冲洗，如此反复四次。

⑤ 最后，将柱撑产物置于烘箱中，在 80℃温度下烘干，这样，柱撑蒙脱石便制备完成。

将用 HP 和 NH 蒙脱石制备成的柱化蒙脱石分别记为 PHP、PNH。

### 5.1.3 柱撑蒙脱石的 X 射线衍射特征

图 5.4 为羟基铝柱化蒙脱石的定向粉晶 X 射线衍射图。由图可见，未柱撑蒙脱石的 $d_{001}$ 值为 1.57nm。柱撑蒙脱石的 $d_{001}$ 值增大至 2.53nm，其余的衍射峰略有降低。

Keggin 离子的结构相当复杂，Johansson（1960 年）提出了 $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ 离子的一种可能的结构，即 Keggin 离子由 12 个 Al—O 八面体共棱围绕一个四配位的 Al 离子构成。其中每三个八面体共棱连接，它们有一个公共点，该公共点即为中心的［$AlO_4$］四面体角顶上的氧原子。这些八面体再相互共棱连接成六元环。柱撑蒙脱石加热到 350℃时，Keggin 离子分解，在蒙脱石层间形成 $Al_2O_3$ 柱，使柱撑蒙脱石的 $d_{001}$ 值稳定在 1.8nm。图 5.5 为 Keggin 离子在蒙脱石层间形成 $Al_2O_3$ 柱示意图。Keggin

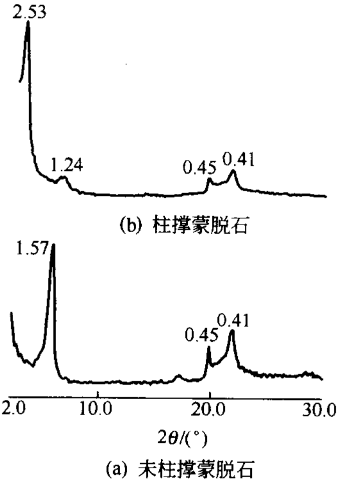



图 5.4　羟基铝柱化蒙脱石的定向粉晶 X 射线衍射图

离子受热分解的反应式为：

$$[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+} \xrightarrow{加热} 13A_{12}O_3“柱”+14H^+ +41H_2O$$

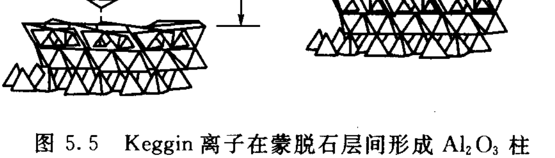



图 5.5　Keggin 离子在蒙脱石层间形成 $Al_2O_3$ 柱

### 5.1.4　红外光谱（IR）分析

羟基铝柱撑蒙脱石的红外光谱图见图 5.6。蒙脱石的 OH 基伸缩振动吸收峰为 $3618cm^{-1}$，Si—O—Si 伸缩振动在 $1039cm^{-1}$左右，$916cm^{-1}$左右为 AlAlOH 羟基弯曲振动谱峰，$470cm^{-1}$附近为

Si—O—Fe弯曲振动吸收峰，520cm$^{-1}$附近为 Si—O—Mg 弯曲振动吸收峰。经柱撑以后，3618cm$^{-1}$ 的 OH 基伸缩振动吸收峰和 916cm$^{-1}$附近的 OH 基弯曲振动谱峰变化趋于消失，而 1039cm$^{-1}$ 左右的 Si—O—Si 伸缩振动则分裂为 1088cm$^{-1}$和 1031cm$^{-1}$两个谱峰，520cm$^{-1}$附近的 Si—O—Mg 弯曲振动吸收峰减弱，其余的谱峰变化不大。这种柱撑前后谱峰的变化表明蒙脱石骨架$[Si_4O_{10}]_n$ 与层间 Keggin 离子之间发生了成键反应，即 Si—O—Al 键合。

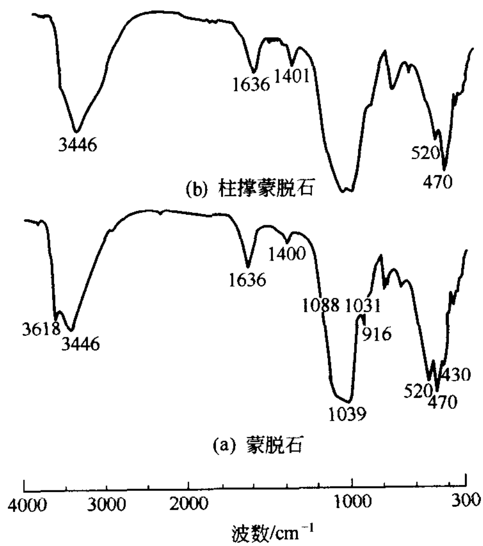



图 5.6　羟基铝柱撑蒙脱石的红外光谱图

### 5.1.5　羟基铝柱化蒙脱石的热稳定性

用灼烧后柱撑蒙脱石的（001）面衍射峰和 $d_{001}$ 值的变化，可以考察其热稳定性。蒙脱石及柱撑蒙脱石经过不同温度焙烧后的 $d_{001}$ 值见表 5.2。由表可见，柱撑蒙脱石经过 300℃焙烧后，（001）面衍射峰依然稳定，有较好的热稳定性，$d_{001}$ 值仍保持在 1.83nm。说明其稳定性高，这与 Keggin 结构柱对柱撑蒙脱石起到的稳定化作用有关。而未柱撑蒙脱石经 200℃焙烧（001）面衍射峰强度有

较大的减弱，$d_{001}$值也有较大的降低。

**表 5.2　蒙脱石及柱撑蒙脱石经过不同温度焙烧后的 $d_{001}$ 值/nm**

| 温度/℃ | 蒙脱石 | 柱撑蒙脱石 | 温度/℃ | 蒙脱石 | 柱撑蒙脱石 |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 1.57 | 2.53 | 400 | 1.04 | 1.82 |
| 200 | 1.23 | 2.14 | 500 | 0.996 | 1.81 |
| 300 | 1.17 | 1.83 | | | |

图 5.7 是羟基铝柱化蒙脱石的差热与热重分析图，从中可见，未柱化蒙脱石在 150℃附近有一脱水吸热谷，在 550℃附近有一羟基脱失的吸热谷，另外在 900℃附近有一个黏土层相变放热峰。羟基铝柱撑蒙脱石在 300℃附近有一个吸热谷，这一吸热谷对应着柱撑蒙脱石层间 Keggin 离子的分解形成氧化铝柱。另外 900℃附近的放热峰消失，这意味着在高温下，羟基铁铝柱撑蒙脱石不会出现新的相变。

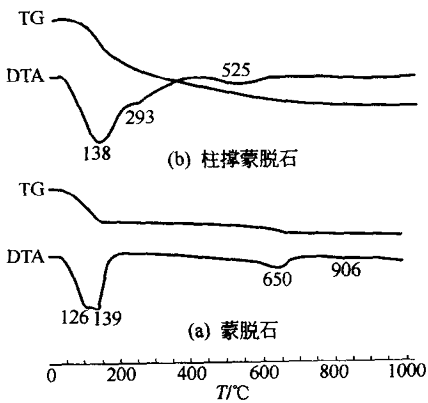



图 5.7　羟基铝柱化蒙脱石的差热与热重分析图

同时从图中可见，柱撑后的蒙脱石的 DTA 与未柱撑蒙脱石有很大差别。羟基铝柱撑蒙脱石在 300℃附近有一个吸热谷，这一吸热谷对应着柱撑蒙脱石层间 Keggin 离子的分解形成氧化铝柱。另外 900℃附近的放热峰的消失意味着在高温下，羟基铁铝柱撑蒙脱石没有出现新的相变。

## 5.1.6 柱撑蒙脱石的表面物理化学性质

### 5.1.6.1 孔结构、孔径分布及比表面积

表 5.3 为样品的 BET（Brunauer-Emmett-Teller）比表面法测定的未柱撑及柱撑蒙脱石的孔结构及微孔含量数据。柱撑后，BET 比表面积提高较大。柱撑蒙脱石比表面积高达 $283m^2/g$，孔半径缩小，中孔及微孔面积均大大提高。柱撑后蒙脱石的孔分布由弥散不规则孔分布转变为中孔趋于减少，微孔含量增多，平均孔径一般小于 3.0nm，微孔分布在 0.5～1.3nm 范围的孔分布。

**表 5.3 BET 比表面法测定的未柱撑及柱撑蒙脱石的孔结构及微孔含量**

| 样 品 | 比表面积 /($cm^2/g$) | 孔隙体积 /($cm^3/g$) | 平均孔径 半径 $r$/nm | 中孔表面积 /($m^2/g$) | 微孔表面积 /($m^2/g$) | 微孔含量 /% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mt | 56 | 0.08 | 4.05 | 56 | 0 | 0 |
| PMt | 254 | 0.217 | 1.86 | 179 | 75 | 18.9 |

### 5.1.6.2 表面酸性

柱撑蒙脱石的催化活性与其表面酸性有密切关系。实验表明，烷基化活性与表面酸性呈简单的正比关系，随着酸活性增加，烷基转化率增加。而表面酸性与其表面羟基相关，表面羟基的稳定性直接影响其结构的稳定性和表面酸性的稳定性。图 5.8 为羟基铝柱撑蒙脱石表面酸性测试脱附吡啶 IR 谱，Lewis 酸（路易斯酸）和

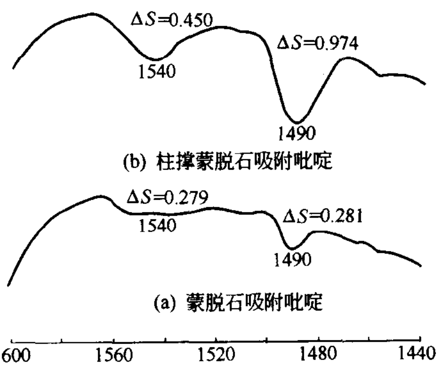
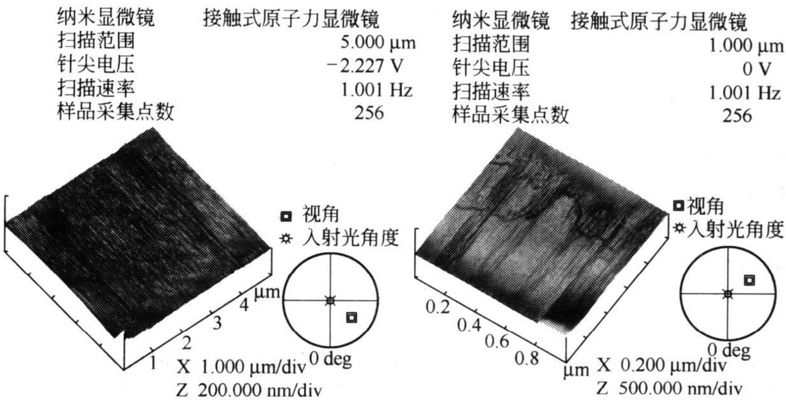



图 5.8 羟基铝柱撑蒙脱石表面酸性测试脱附吡啶 IR 谱




(a) 蒙脱石　　(b) 柱撑蒙脱石

图 5.9　蒙脱石与柱撑蒙脱石表面的 AFM 图像

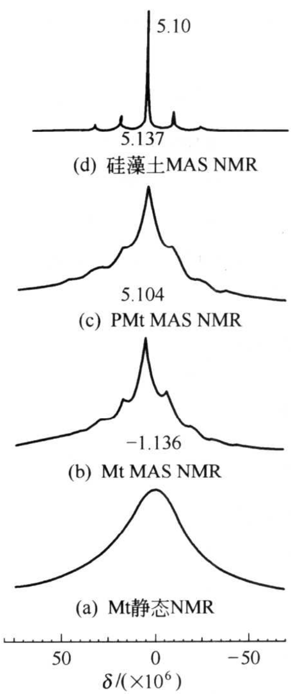



图 5.10　样品的$^1$H MAS NMR 谱

Brφnsted 酸（布朗斯特酸）分别由 $1450cm^{-1}$ 和 $1540cm^{-1}$ 吸收带表征，其中 $1450cm^{-1}$ 代表 Lewis 酸，$1540cm^{-1}$ 代表 Brφnsted 酸。前者峰面积大于后者，说明 Lewis 酸中心多于 Brφnsted 酸中心。

### 5.1.7　用 AFM 观察柱撑蒙脱石的表面结构

图 5.9 为蒙脱石与柱撑蒙脱石表面的 AFM 图像。从图中可以看出，未处理的蒙脱石样品其表面比较完整，而柱撑蒙脱石的表面出现层状的台阶。说明由于 Keggin 离子的柱撑作用，使蒙脱石层与层之间的间距增大，因而使层与层之间的分界易于辨认。

### 5.1.8　柱撑蒙脱石的 $^1$H MAS NMR 谱

$^1$H MAS NMR 谱可以反映矿物中的水（吸附水、羟基或结构水）存在

形式。通常层状硅酸盐的$^1H$ NMR谱的特征是：羟基或结构水对应的是宽线谱，吸附水对应的是窄线谱。图5.10（a）、（b）、（c）、（d）分别为HP蒙脱石的$^1H$静态NMR谱、HP蒙脱石的$^1H$ MAS NMR谱、HP柱撑蒙脱石的$^1H$ MAS NMR谱、以及广东省田洋硅藻土的$^1H$ MAS NMR谱。从图中可知，HP蒙脱石的$^1H$静态NMR谱线宽很宽，化学位移$\delta=-1.14\times10^{-6}$，其包含的结构信息很不明显。HP蒙脱石的$^1H$ MAS NMR谱比其静态谱线宽要窄很多，化学位移$\delta=5.10\times10^{-6}$，为典型的羟基的谱峰。HP柱撑蒙脱石的$^1H$ MAS NMR谱比未柱撑蒙脱石的$^1H$ MAS NMR谱的线宽要宽少许，化学位移$\delta=5.14\times10^{-6}$，说明柱撑蒙脱石比未柱撑蒙脱石具有更多的羟基，这是由于柱撑蒙脱石中的Keggin柱具有较多的羟基的缘故。

作为对比，我们选用广东省田洋硅藻土的$^1H$ MAS NMR谱。硅藻土的$^1H$ MAS NMR谱是一个典型的窄谱，其结构中没有羟基，仅存在吸附水，所以其谱峰状态与蒙脱石完全不同。

## 5.2 蒙脱石的多核柱撑研究

新型催化材料柱撑黏土（Pillared Clays）在石油化工、环境保护等领域具有广阔的应用前景。目前研究较多的是羟基铝柱撑黏土，但Keggin离子的引入会破坏蒙脱石的阳离子交换性能，使得很难再引入具有催化活性的过渡金属元素离子。铁氧化物催化剂在工业上广泛地应用于氧化或脱氢反应中（田部浩三等，1992年），如乙基苯的脱氢反应，水煤气变换反应，丙烯氨氧化反应和甲醇脱氢反应等。如将铁引入柱撑黏土中，将有助于表面交联氧化物活性中心的形成，同时改善其表面酸性和催化性能。本文利用Keggin结构可以发生类质同象置换的性质，制备了含过渡金属离子Fe的羟基铁铝柱撑蒙脱石，应用多种现代分析技术，系统地考察了柱化黏土中Keggin结构的作用及其热稳定性。

### 5.2.1 柱撑黏土的制备步骤

先制备出羟基铝聚合物——Keggin 离子，其中 $m=[OH^-]/[Al^{3+}]=2.4$。将 0.2mol/L 的 $FeCl_3$ 溶液用 0.2mol/L 的 $Na_2CO_3$ 溶液调至 pH=4，再按一定的比例（$Fe^{3+}/Al^{3+}$ 比），滴入 Keggin 离子中，强烈搅拌下反应 1h，60℃下陈化。柱撑黏土的制备过程是在不断搅拌下，将交联剂不断滴入钠化改性的蒙脱石浆液中，直到（Fe+Al）/蒙脱石=10m mol/g。

### 5.2.2 羟基铁铝柱化剂的结构

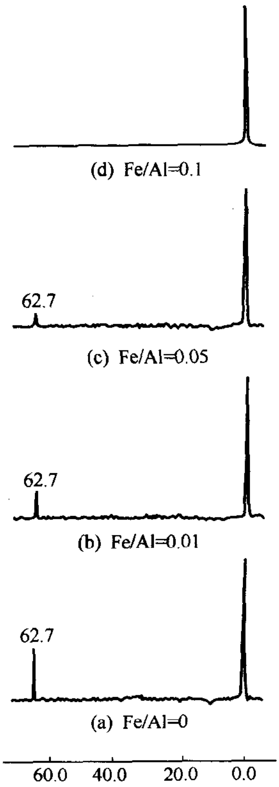



图 5.11 羟基铁铝柱溶液的 $^{27}Al$-NMR 谱

由图 5.11 可见，随着 Fe/Al 比变化羟基铁铝柱溶液的 $^{27}Al$-NMR 谱有所不同。当 Fe/Al 比为 0.01 时，羟基铁铝柱溶液在 $62.7\times10^{-6}$ 和 $0.45\times10^{-6}$ 处出现两个共振峰，它们分别为 Keggin 离子 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 中心四面体的 $Al^{3+}$ 和自由八面体 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 的谱峰位置。说明此时柱溶液中仍然存在着 Keggin 结构。当 Fe/Al 比为 0.05 时，$62.7\times10^{-6}$ 的共振谱峰的强度明显减弱，且谱峰宽化，说明此时柱溶液中 Al 的配位数出现畸变的结构，且四配位的铝减少。而当 Fe/Al 比为 0.1 时，$62.7\times10^{-6}$ 的共振谱峰消失，共振峰只出现在 $0\times10^{-6}$，说明此时柱溶液中，$Al^{3+}$ 不再以 13 聚体的 Keggin 结构存在了，而主要以自由的 $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 的形式存在，过量的 Fe 的存在会破坏柱化溶液的 Keggin 结构。

同样，随着 Fe/Al 比变化，羟基铁铝柱溶液的紫外可见光谱也不同，羟基铁铝溶液的紫外可见吸收光谱见图 5.12。$FeCl_3$ 水溶

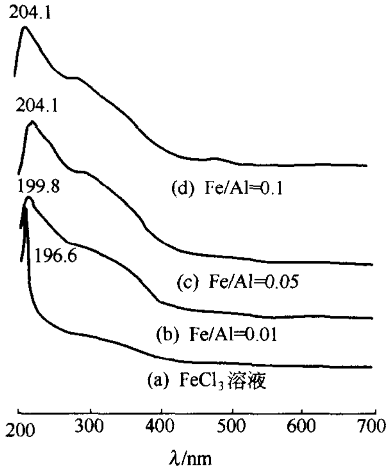



图 5.12　羟基铁铝溶液的紫外可见吸收光谱

液只有 196.6nm 一个强的尖锐的吸收峰，这应归属于 $Fe^{3+}$ 离子的 d-d 跃迁；当 Fe/Al 比为 0.01 时，羟基铁铝柱溶液的吸收峰向长波方向移动，为 199.8nm，且吸收峰强度减弱，峰形宽化，并在 280nm 附近出现一个平台。当 Fe/Al 比为 0.05 时，羟基铁铝柱溶液 200nm 附近的谱峰继续宽化，并分别在 280nm、480nm 出现两个弱而宽的吸收峰，其中 280nm 的吸收峰为 $Fe(OH)^{2+}$ 的电荷跃迁所致；480nm 是铁的三聚体 $Fe_3(OH)_6^{3+}$ 的特征吸收峰，当 Fe/Al 比为 0.1 时，羟基铁铝柱溶液的吸收峰变化也有类似的规律，即随着 Fe/Al 比的增大，谱峰的宽度逐渐加宽。当 Fe/Al 比为 0.01 时，羟基铁铝柱溶液中 $Fe^{3+}$ 以八面体为主，但由于此时溶液中以 $Al^{3+}$ 离子的聚合占主导，$Fe^{3+}$ 本身不产生自聚，而当 Fe/Al 比为 0.1 时，羟基铁铝柱溶液中 $Fe^{3+}$ 的自聚占主导，在聚合离子中，$Fe^{3+}$ 仍以八面体高自旋（$^6S$）的状态存在。此时具有电子组态 $d^5(^6S)$ 的 $Fe^{3+}$ 的 d-d 跃迁是禁阻跃迁，故吸收峰很弱，而由 $Fe(H_2O)_6^{3+}$ 向 $Fe(OH)^{2+}$ 转化时，这种跃迁更加困难，因而吸收峰宽而弱。

铁在柱化液中的水解-聚合过程中的形态转化模式见图 5-13。

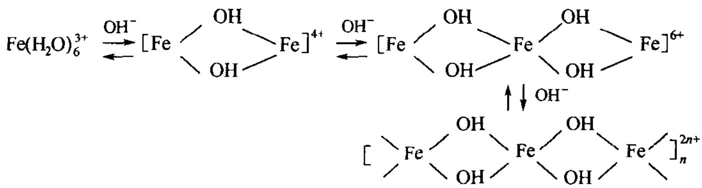


图 5.13 铁在柱化液中的水解-聚合过程中的形态转化模式

### 5.2.3 羟基铁铝柱化蒙脱石的结构

#### 5.2.3.1 X 射线衍射分析

图 5.14 为羟基铁铝柱化蒙脱石的定向粉晶 X 射线衍射图，

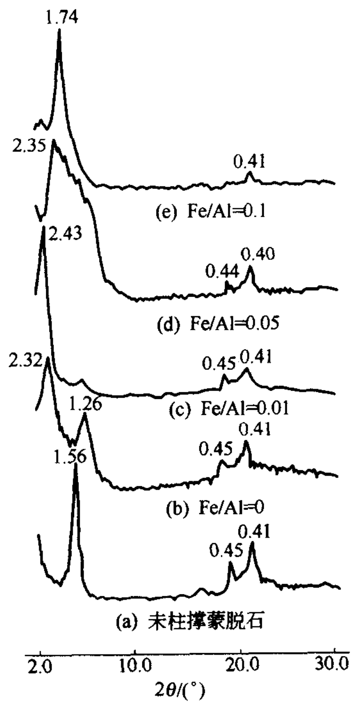



图 5.14 羟基铁铝柱化蒙脱石的定向粉晶 X 射线衍射图

表 5.4为不同的 Fe/Al 比的铁铝柱撑蒙脱石的 $d_{001}$ 值。由图 5.14 及表 5.4 可见，不同的 Fe/Al 比对铁铝柱撑蒙脱石的 XRD 谱和 $d_{001}$ 值的影响较大。当 Fe/Al=0.01 时，XRD 谱与羟基铝柱撑蒙脱石相似，$d_{001}$ 值略高于羟基铝（Fe/Al=0）柱撑蒙脱石。这是由于 $Fe^{3+}$ 的离子半径（0.064nm）大于 $Al^{3+}$ 的（0.051nm）离子半径，造成铁铝柱撑蒙脱石的底面间距 $d_{001}$ 值略大。当 Fe/Al=0.05 时，$d_{001}$ 值略有增高，但其结晶度下降。而当 Fe/Al=0.1 时，$d_{001}$ 值有较大的降低，为 1.74nm，说明此时层间柱不再具有 Keggin 结构，而具有 $Fe^{3+}$ 聚合物的结构。

**表 5.4　不同的 Fe/Al 比的铁铝柱撑蒙脱石的 $d_{001}$ 值**

| Fe/Al 比值 | $d_{001}$ 值/nm | Fe/Al 比值 | $d_{001}$ 值/nm |
|---|---|---|---|
| 未柱撑蒙脱石 | 1.56 | 0.05 | 2.35 |
| 0 | 2.32 | 0.1 | 1.74 |
| 0.01 | 2.43 | | |

5.2.3.2　红外光谱（IR）分析

羟基铁铝柱撑蒙脱石的红外光谱图见图 5.15。蒙脱石的 OH 基伸缩振动吸收峰为 3618cm$^{-1}$，Si—O—Si 伸缩振动在 1039cm$^{-1}$左右，916cm$^{-1}$左右为 OH 基弯曲振动谱峰（AlAlOH），470cm$^{-1}$附近为 Si—O—Fe 弯曲振动吸收峰，520cm$^{-1}$附近为 Si—O—Mg 弯曲振动吸收峰。当 Fe/Al 由大变小时，3618cm$^{-1}$的 OH 基伸缩振动吸收峰变化趋势为：峰→肩→消失，而 1039cm$^{-1}$左右的 Si—O—Si 伸缩振动则分裂为 1088cm$^{-1}$和 1031cm$^{-1}$两个谱峰，其余的谱峰变化不大。这种柱撑前后谱峰的变化表明蒙脱石骨架$[Si_4O_{10}]_n$与层间羟基铁铝之间发生了成键反应，即 Si—O—FeAl 键合，成键强度与 Fe/Al 比值有关，当 Fe/Al 小时，产物的羟基峰很弱，Si—O—Si 分裂较明显，说明骨架与层间羟基铁铝之间的成键较强，当 Fe/Al 大时，柱化产物的羟基峰与未柱撑的蒙脱石相似，Si—O—Si 分裂不太明显，说明骨架与层间羟基铁铝之间的成键较弱。

5.2.3.3　电子顺磁共振（EPR）研究

图 5.16 为羟基铁铝柱化蒙脱石的电子顺磁共振谱。由图可见，

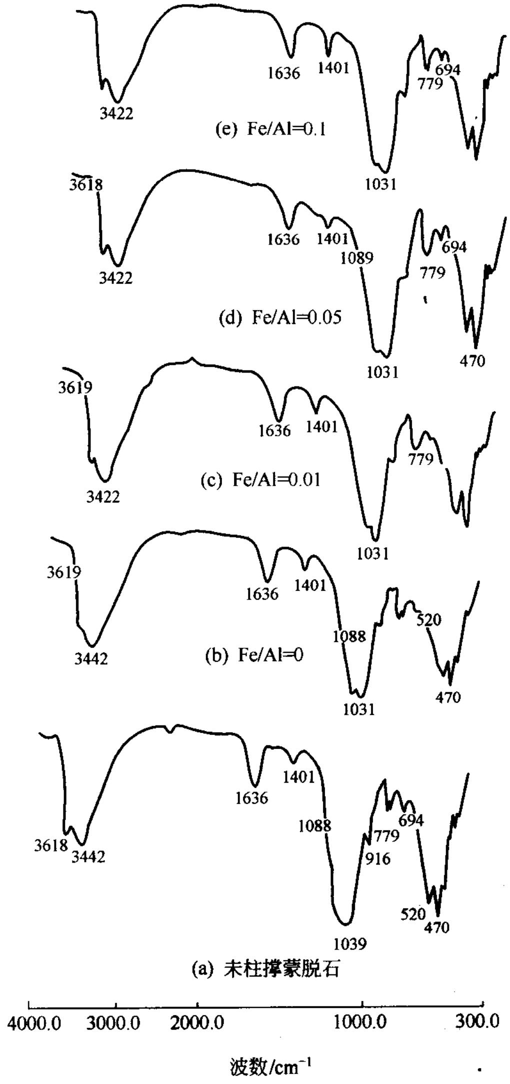



图 5.15　羟基铁铝柱撑蒙脱石的红外光谱图

不同 Fe/Al 比柱撑的蒙脱石其 EPR 也不同。未柱撑的蒙脱石在$g\approx$

4.16 位置出现一个较弱的谱峰，峰宽为 $149.4\times10^{-4}$ T，在 $g\approx2.1$ 位置出现一宽峰，峰宽为 $1124.6\times10^{-4}$ T。随着 Fe/Al 的增大，$g\approx4.16$ 位置的谱峰强度增大，峰宽减小。$g\approx2.1$ 的谱峰强度也增大，但峰宽则基本不变。$g\approx4.16$ 是铁的八面体配位的特征信号，而 $g\approx2.1$ 的宽谱信号则是铁的无定形态或铁的氧化物，氢氧化物的特征信号。说明当 Fe/Al 小时，柱撑的蒙脱石中的 Fe 主要以八面体或畸变八面体的形式替代 Keggin 离子中的部分 Al 存在，随着 Fe/Al 的增大，柱上的 Fe 主要以羟基配位的不定形状态存在。

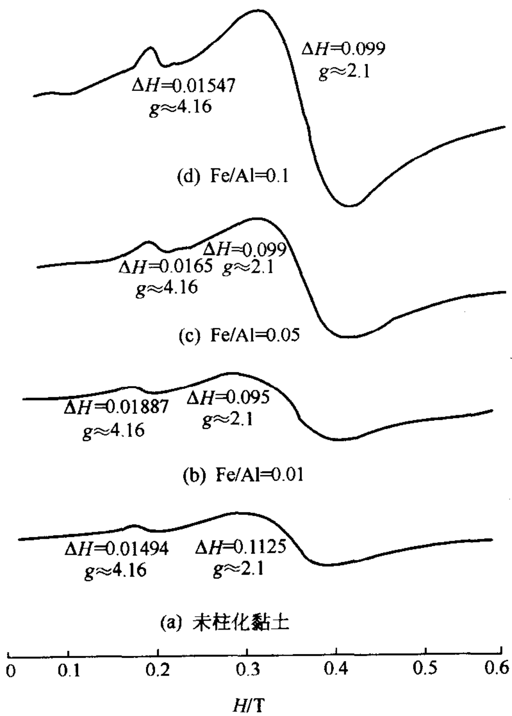



图 5.16 羟基铁铝柱化蒙脱石的电子顺磁共振谱

### 5.2.4 羟基铁铝柱化蒙脱石的热稳定性

用灼烧后柱撑蒙脱石的（001）面衍射峰和 $d_{001}$ 值的变化，可

以考察其热稳定性。表 5.5 为各种铁铝柱撑蒙脱石经过不同温度焙烧后的 $d_{001}$ 值。由表可见，除 Fe/Al=0.1 外，其余各种铁铝柱撑蒙脱石经过 350℃焙烧后，(001) 面衍射峰依然稳定，均有较好的热稳定性。相比之下，当 Fe/Al=0.01 时，(001) 面衍射峰强度经过焙烧后，减弱的程度较少，$d_{001}$ 值仍保持在 1.83nm，说明其稳定性最高，这与 Keggin 结构柱对柱撑蒙脱石起到的稳定化作用有关。当 Fe/Al=0.1 时，200℃焙烧 (001) 面衍射峰强度与 Fe/Al=0.01 时相比有较大的减弱，$d_{001}$ 值也有较大的降低。可见，Fe/Al 比越大，$d_{001}$ 值越小，说明此时其热稳定性相对较差。

**表 5.5　各种铁铝柱撑蒙脱石经过不同温度焙烧后的 $d_{001}$ 值/nm**

| 温度/℃ | HP-Mt | Fe/Al=0 | Fe/Al=0.01 | Fe/Al=0.05 | Fe/Al=0.1 |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 1.56 | 2.32 | 2.43 | 2.35 | 1.74 |
| 200 | 1.23 | 2.06 | 2.14 | 2.11 | 1.48 |
| 350 | 1.17 | 1.83 | 1.83 | 1.82 | 1.33 |
| 500 | 0.996 | 1.82 | 1.79 | 1.60 | 1.12 |

图 5.17 是羟基铁铝柱化蒙脱石的差热与热重分析图，从中可见，未柱化蒙脱石在 150℃附近有一脱水吸热谷，在 550℃附近有一羟基脱失的吸热谷，另外在 900℃附近有一个黏土层相变放热峰。当 Fe/Al=0.01 和 0.05 时，羟基铁铝柱撑蒙脱石在 350℃附近有一个吸热谷，这一吸热谷对应着柱撑蒙脱石层间 Keggin 离子的分解形成氧化铁铝柱。当 Fe/Al=0.1 时，柱撑蒙脱石在 250℃附近出现一个宽的吸热谷，说明此时层间羟基铁铝的分解温度下降，另外 900℃附近的放热峰消失，这意味着在高温下，羟基铁铝柱撑蒙脱石不会出现新的相变。

### 5.2.5　羟基铁铝柱化蒙脱石的表面物理化学性质

图 5.18 为羟基铝柱撑蒙脱石表面酸性测试脱附吡啶 IR 谱，前文已经提到，Lewis 酸（路易斯酸）和 Brφnsted 酸（布朗斯特酸）

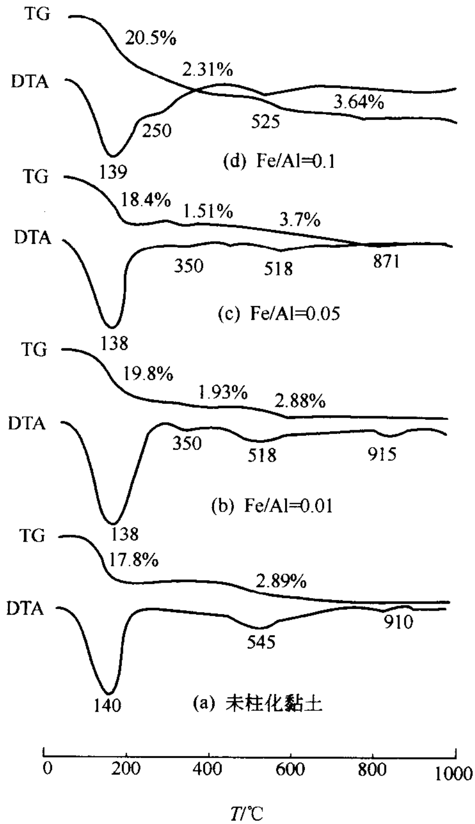



图 5.17 羟基铁铝柱化蒙脱石的
差热与热重分析图

分别由 1450cm$^{-1}$ 和 1540cm$^{-1}$ 吸收带表征，其中 1450cm$^{-1}$ 代表 Lewis 酸，1540cm$^{-1}$ 代表 Brφnsted 酸。从图中可以看出，随着 Fe/Al 比的增大，羟基铝柱撑蒙脱石表面的 Lewis 酸中心逐渐减少，当 Fe/Al=0.1 时，羟基铝柱撑蒙脱石表面的 Lewis 酸中心降至与未柱撑蒙脱石表面的 Lewis 酸中心相当，而 Brφnsted 酸中心则基本未发生变化。

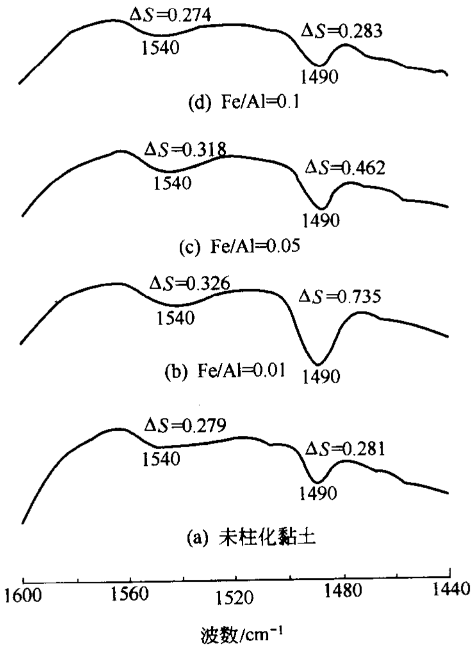



图 5.18　羟基铝柱撑蒙脱石表面酸性测试脱附吡啶 IR 谱

# 6 有机插层黏土矿物材料的制备与表征

有机阳离子可以通过离子交换作用进入蒙皂石、蛭石等层间含有可交换阳离子的黏土矿物中。有机阳离子对黏土矿物层间域有较强亲和性的原因在于，除了静电作用外，有机阳离子较大的分子量从而导致较大的范德华力也是一个重要的因素。

天然黏土矿物层间为水合无机阳离子，由于表面亲水，对许多工业应用不适宜。比如干的天然蒙脱石对非离子有机物蒸气有较高的吸附能力。但在有水情况下，由于黏土矿物表面亲水，水分子的竞争吸附结果使黏土矿物从水中吸附有机物的能力大大减弱。有机阳离子取代黏土矿物层间无机阳离子进入黏土矿物层间域后即得到有机插层黏土。由于有机阳离子的引入，使有机黏土的亲水性大大降低，疏水性提高，从而使得有机黏土具有很多优良的性质，在国民经济中得到广泛的应用。

研究最多、应用最广的有机黏土是有机膨润土。制备有机黏土矿物的有机阳离子，一般是分子大小不等的季铵盐阳离子表面活性剂，常用$[(CH_3)_3NR]^+$或$[(CH_3)_2NR_2]^+$表示，其中R代表烷基或芳基。这类有机阳离子含有不随pH值变化的永久正电荷，拥有链长不等的R基团，可用来制备具有不同表面特征的有机黏土矿物。与有机蒙脱石相比，对有机插层蛭石的研究要少得多。其原因可能是蛭石粒径大、层电荷高，与有机阳离子间的离子交换较难进行，因此与有机阳离子交换反应前将蛭石磨细是必要的，这必定增加了其使用成本。但已有的研究表明，有机阳离子在蒙脱石和蛭石层间的排列方式不一样，在前者主要采取平铺方式，在后者则采取近于直立方式。蛭石是2∶1型结构的层状铝硅酸盐矿物，其结构

中的层电荷为 $x=0.6\sim0.9$，比蒙皂石（$x=0.2\sim0.6$）要高，比云母（$x=1$）低，且层电荷主要由硅氧四面体结构单元层中 $Al^{3+}$ 代替 $Si^{4+}$ 产生的剩余负电荷引起的，部分来源于镁氧八面体结构层的三价铁或铝替代二价镁引起的剩余正电荷，两者抵消后的净负电荷即为层电荷数。从成因上来看，蛭石是云母族矿物蚀变到蒙皂石族矿物的中间产物。已有的研究表明，黏土矿物的类型对插层产物的催化性能（特别是对质子催化反应）具有明显的影响。用层电荷主要来自四面体层中 $Al^{3+}$ 代替 $Si^{4+}$ 引起的贝得石或皂石制备成的插层黏土，其催化性能明显优于用层电荷主要来自八面体层中的蒙脱石或汉克脱石制备成的插层黏土。这种差别的根源在于四面体层中Si—OH—Al键的质子化作用能产生较强的 Brφnsted 酸位，而在蒙脱石或汉克脱石中这种Si—OH—Al键相对较少。显而易见，对于蛭石或云母等矿物，其硅氧四面体结构中铝替代硅产生的层电荷及自身的热稳定性远高于蒙皂石，将它们进行插层改性，其稳定性、催化性能及吸附性能将会更好。蛭石矿物也是我国的优势非金属矿种，其矿床储量通常是大型和超大型的，其矿物也相对较纯，蛭石的选矿及提纯都比膨润土容易，因此开展蛭石矿物的环境属性和污染治理的研究具有广阔的应用前景。蛭石具有高层电荷的特点，因此其不带电的硅氧面面积少，这是其缺点。但也正是其层电荷高，它可以通过离子交换吸附更多的季铵盐阳离子，故有机插层蛭石具有有机碳含量高的优点，这有利于它通过分配过程对水中非离子型有机污染物的吸附。本文通过制备有机插层蛭石功能材料，一方面更深入了解其层间结构特征，另一方面探索有机插层蛭石矿物治理有机污染物方面的可利用性。

## 6.1 有机插层蛭石的制备

称取 20g 的蛭石磨细样，加入到 200ml 蒸馏水中，用搅拌器搅拌几分钟，使其在水中充分湿润、分散。然后加入相当于其 CEC 的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵（HDTMA · Br）9g，放置

2d，其间多次搅拌。之后离心、过滤，用蒸馏水反复洗涤5遍。最后在90℃下烘干即得有机插层蛭石粉末样。

## 6.2 有机插层蛭石的X射线衍射特征

由于有机阳离子进入蛭石层间，蛭石的$d_{001}$值从1.45nm增加至2.90nm，而且(001)峰衍射强度极高，其他衍射强度很弱。

$HDTMA^+$带正电荷端是N端，为亲水端。$(CH_2)_{15}CH_3$为中性基团，是疏水端。由于它同时具有亲水和疏水基团，故称为表面活性剂。$HDTMA^+$的结构为直链型，其长度为2.35nm。蛭石晶层层间域厚度等于实测的$d_{001}$值减去蛭石硅酸盐层厚度(0.93nm)，即

$$蛭石层间域厚度=2.90-0.93=1.97nm$$

因此$HDTMA^+$的长度(2.35nm)大于蛭石晶层层间域厚度(1.97nm)，说明$HDTMA^+$在蛭石晶层层间以倾斜立式方式排列，倾角大约为57°(近似计算值)。

## 6.3 差热分析

HDTMA·Br在115℃处有一吸热谷，但未见重量变化，说明可能是一相变。在214℃处有一强烈的放热峰，伴随着重量急剧地减少，说明在此温度HDTMA·Br遭到分解。有机插层蛭石在70℃、127℃、210℃有一弱吸收谷，与原矿的三个吸热谷类似，但吸热谷的强度大大小于原矿，可能是由于少量$Na^+$、$Ca^{2+}$仍存在于有机插层蛭石层间。在这一区间有机插层蛭石的失水量约为1.6%，比原矿的失水量(6.49%)小很多，说明$HDTMA^+$进入层间后层间水减少，疏水性增强。在304℃有一强烈放热峰，伴随重量大幅减少，标志着HDTMA结构遭到彻底破坏。值得注意的是$HDTMA^+$进入蛭石的层间后其结构破坏的温度提高了90℃。这是由于$HDTMA^+$与蛭石的晶面形成化学键而提高了稳定性所致。

## 6.4 蛭石对 HDTMA·Br 的吸附机制

### 6.4.1 离子交换与分子吸附

称取 5g 的蛭石磨细样，加入到 200ml 蒸馏水中，用搅拌器搅拌几分钟，使其在水中充分湿润、分散。然后加入相当于不同 CEC 量（10%、20%、40%、60%、80%、100%、200%）的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵（HDTMA·Br），放置 2d，其间多次搅拌。之后离心、过滤，用蒸馏水反复洗涤 5 遍。所有清液都收集起来，用原子吸收光谱测定其中的 Na、Ca、K、Mg 含量。有机插层蛭石中有机物的 C 含量用德国 Heraeus 公司的 CHN 元素分析仪测定。清液中 $Na^+$、$Ca^{2+}$、$K^+$、$Mg^{2+}$ 含量，代表 HDTMA 交换出来的阳离子量。进入蛭石晶层层间的 HDTMA 量，可由有机插层蛭石的 C 含量计算。不同 HDTMA·Br 加入量的吸附结果见表 6.1。

**表 6.1 不同 HDTMA·Br 加入量的吸附结果**

| HDTMA·Br 加入量 | | 交换出的阳离子量/(mmol/g) | | | | | 进入层间量 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| /%CEC | /(cmol/kg) | $Na^+$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $K^+$ | 合计 | |
| 10 | 13.0 | 9.300 | 0.056 | 0.037 | 1.024 | 10.510 | 10.340 |
| 20 | 26.0 | 23.181 | 0.066 | 0.032 | 2.080 | 25.457 | 25.300 |
| 40 | 52.0 | 43.293 | 1.516 | 0.040 | 1.311 | 47.716 | 47.338 |
| 60 | 78.0 | 47.314 | 10.088 | 0.055 | 1.018 | 69.618 | 70.609 |
| 80 | 104.0 | 52.841 | 15.640 | 0.048 | 1.430 | 85.647 | 92.413 |
| 100 | 130.0 | 55.368 | 18.099 | 0.032 | 2.023 | 93.653 | 113.794 |
| 200 | 260.0 | 61.373 | 20.118 | 0.065 | 3.320 | 105.059 | 128.878 |

注：合计数$=Na^+ + K^+ + 2\times(Ca^{2+} + Mg^{2+})$。

从表 6.1 可以看出以下几点。

① 比较 HDTMA·Br 加入量与进入蛭石层间量，可以看出在加入量较低的情况下（如相当于 10%和 20%CEC 的加入量），加入的 HDTMA 完全被蛭石所吸附。在加入量较高的情况下，只有部分 HDTMA 被蛭石吸附。

② 被交换出来的 $Na^+$ 含量最高，其次是 $Ca^{2+}$，$Mg^{2+}$ 和 $K^+$。虽然 $Ca^{2+}$ 也是蛭石晶层层间的主要阳离子之一，但在 10%～20%

CEC 加入量水平时交换出来的 $Ca^{2+}$ 含量很低，而 $Na^{+}$ 始终具有较高的含量，说明 $HDTMA^{+}$ 优先置换 $Na^{+}$。

③ 比较被交换出来的阳离子合计数与进入蛭石层间的 $HDTMA^{+}$，可以看出在 10%～40%CEC 加入量水平下两者基本相等，属于计量离子交换反应。但在更高加入量水平下前者明显低于后者，说明除了离子交换反应外，还有部分 $HDTMA^{+}$ 是以 HDTMA・Br 分子形式进入蛭石层间域的。而且加入量水平越高，分子吸附所占比例越高。

离子交换反应机制可表示为：

$HDTMA^{+}Br^{-} + Na^{+}$—蛭石　　$HDTMA^{+}$—蛭石+ $Na^{+}Br^{-}$

分子吸附机制可表示为：

HDTMA・Br+$Na^{+}$—蛭石　　（HDTMA・Br，$Na^{+}$）—蛭石

### 6.4.2 有机插层蛭石在水中的分散与絮凝

研究发现，当有机化合物加入量足够多时，蒙脱石可以吸附超过其 CEC 的有机化合物，超过 CEC 的部分是通过疏水键，以分子吸附方式进入蒙脱石层间的。蛭石吸附有机化合物，既可以超过其 CEC，也会低于其 CEC，主要取决于蛭石层电荷的大小和有机化合物分子大小。即使在吸附量低于其 CEC 的情况下，有机化合物也能以分子吸附方式进入蛭石层间。蒙脱石和蛭石对氨基三唑(aminotriazole)的吸附，蛭石对十六烷基溴化铵的吸附，蛭石对十六烷基吡啶的吸附，都存在离子交换和分子吸附两种机制。

一般来讲，在季铵盐加入量较少时，反应机制以离子交换为主。以离子交换方式进入黏土矿物层间的季铵盐有机阳离子的 N 端（即带正电端或亲水端）被吸附在带负电荷的黏土表面，烷基链端（即中性端或疏水端）远离黏土表面朝向外，从而使黏土颗粒通过烷基链端与烷基链端间的疏水键作用而使黏土发生絮凝。在季铵盐加入量较多时，被吸附的季铵盐除了进行离子交换外，还借助于疏水键分布在黏土矿物表面，使黏土颗粒表面带正电荷，从而有利于有机黏土反絮凝（即分散）。因此不同季铵盐加入量下得到的有机黏土，其在水中的悬浮性能不同。而对有机插层蛭石在水中悬浮

性能的研究，有助于了解季铵盐与蛭石的反应机制。

将在不同 HDTMA·Br 加入量下获得的有机插层蛭石 1g 加入到盛有 50ml 蒸馏水的三角瓶中，振荡 30min 后静置 1h，用移液管取上面清液做透光率测定。不同 HDTMA 加入量对透光率的影响见图 6.1。透光率越大，表示有机插层蛭石的絮凝性越好，分散性越差。

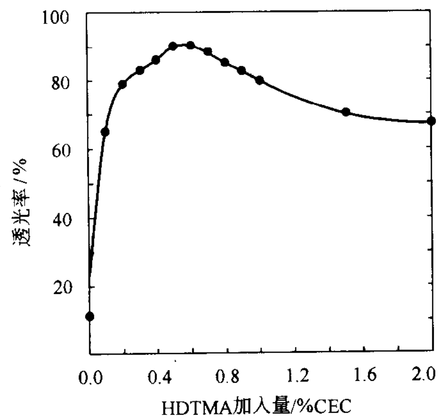



图 6.1 不同 HDTMA 加入量
对透光率的影响

从图 6.1 看出，蛭石原矿的分散性最好，这是因为蛭石表面上的 $Na^+$、$Ca^{2+}$ 使蛭石颗粒互相排斥。随着加入 HDTMA·Br，$HDTMA^+$ 置换蛭石表面上的 $Na^+$、$Ca^{2+}$，使蛭石表面上的正电荷减少，加上烷基链之间的互相吸引，使得有机插层蛭石的絮凝性增强，分散性降低。故从蛭石原矿到 50%CEC 的加入量，其透光率逐渐提高，在 50%～60%CEC 加入量时透光率达到最高。随着进一步增加 HDTMA·Br，除了离子交换外还有分子吸附存在，分子吸附使有机插层蛭石表面带正电荷，从而使有机插层蛭石利于分散，故其透光率又逐渐下降。从原矿到 200%CEC 加入量得到的有机插层蛭石，其透光率从低到高后又从高到低，反映了蛭石对

HDTMA·Br 的吸附经历了从离子交换到分子吸附的变化过程。

## 6.5 HDTMA 在蛭石层间的排列方式

若 HDTMA 在层间采取倾斜立式，则有机插层蛭石的 $d_{001}$ 值将取决于 HDTMA 在层间的倾角，而与 HDTMA 在层间的含量多少无关。相反，若 HDTMA 在层间采取平铺方式，则随层间 HDTMA 含量的增加，铺满第一层后会在其上铺第二层等，也就是说有机插层蛭石的 $d_{001}$ 值与 HDTMA 在层间的含量多少有关。

为了叙述方便起见，将 100%CEC 加入量下得到的有机插层蛭石样品记为 HDTMA-100，其他情况以此类推。表 6.2 为不同 HDTMA·Br 加入量下有机插层蛭石的 $d_{001}$ 值。除了 HDTMA-10 未见到有机插层蛭石的 2.90nm 左右衍射峰外，其余样品的在 2.93～3.01nm 之间。说明不同 HDTMA·Br 加入量下有机插层蛭石的基本未变化，也就是说 HDTMA 在层间以倾斜立式方式排列。

**表 6.2 不同 HDTMA·Br 加入量下有机插层蛭石的 $d_{001}$ 值**

| 样品号 | HDTMA-10 | HDTMA-20 | HDTMA-40 | HDTMA-60 | HDTMA-80 | HDTMA-100 | HDTMA-200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_{001}$/nm | 1.45 | 2.90 | 2.93 | 2.93 | 2.94 | 2.99 | 3.01 |

在 HDTMA-10 中，由于 HDTMA 加入量很少，部分 HDTMA又被吸附在蛭石的外表面上，能进入蛭石层间的 HDTMA 更少，不足以撑开蛭石的蛭石晶层，因此未见有机插层蛭石的 2.90nm 衍射峰。在 HDTMA-20 中，X 射线衍射结果表明仍然有相当可观的蛭石残留，说明反应的不均匀性，即部分蛭石与 HDTMA 发生了离子交换反应，部分蛭石未与 HDTMA 发生反应。在 HDTMA-40、HDTMA-60 中也有部分蛭石残留，HDTMA-100 中残留的蛭石已很少，在 HDTMA-200 中完全没有蛭石残留，说明所有的蛭石晶层都被 HDTMA 撑开。

黏土矿物比表面积的测定，多采用经典的 $N_2$-BET 法。表 6.3 给出了不同 HDTMA・Br 加入量时获得的有机插层蛭石的比表面积测定结果。

**表 6.3　不同 HDTMA・Br 加入量时获得的有机插层蛭石的比表面积测定结果/($m^2/g$)**

| 样品编号 | 蛭石原矿 | HDTMA-10 | HDTMA-20 | HDTMA-40 | HDTMA-60 | HDTMA-80 | HDTMA-100 | HDTMA-200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 比表面积 | 67.09 | 50.86 | 44.91 | 43.34 | 40.80 | 36.35 | 35.43 | 41.76 |

影响黏土矿物比表面积的主要因素有以下两点。

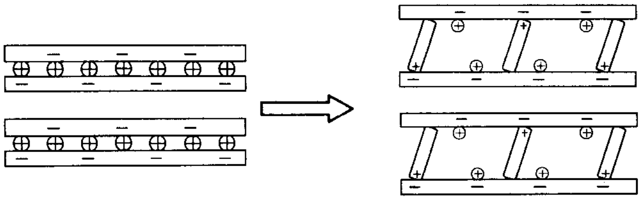
① 颗粒粒度分布：颗粒粒径越小，比表面积就越大，两者成负相关关系。

② 内表面：天然黏土矿物的层间距小，且被水合阳离子占据，$N_2$ 分子不能接近其内表面，所测得的比表面积较小，仅代表黏土矿物的外表面积。若黏土矿物层间被大离子撑开，并且大离子之间有空隙能允许 $N_2$ 分子接近内表面，则比表面积大大增加，此时测得的比表面积包含了外表面积和内表面积。若黏土矿物层间虽被大离子撑开，但大离子本身阻挡了 $N_2$ 分子接近内表面，则比表面积仍然较小，仅代表外表面积。

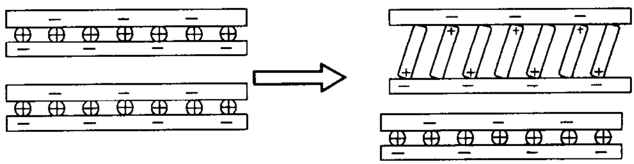
蛭石的层电荷主要来自于硅氧四面体结构层中的 $Al^{3+}$ 代替 $Si^{4+}$ 产生的剩余负电荷，部分来源于镁氧八面体结构层的三价铁替代二价镁引起的剩余正电荷，两者抵消后的净负电荷即为层电荷数。若层电荷高，则每个负电荷所占面积就越小；反之若层电荷低，则每个负电荷所占面积就越大。每个负电荷所占面积的大小影响着 $HDTMA^+$ 在层间排列的疏密程度，最终影响着比表面积的大小。

从表 6.3 可以看出，所有的有机插层蛭石的比表面积都较小，甚至比蛭石原矿还小，说明 HDTMA 虽然撑开了蛭石晶层层间，但 HDTMA 自身又阻碍了 $N_2$ 分子接近内表面。在理论上，每克蛭石含有几百平方米的内表面积。在 HDTMA 加入量处于较低水平时，蛭石与 HDTMA 的反应会出现两种可能情况。第一种情况：HDTMA 将所有蛭石上的蛭石晶层撑开，那么 HDTMA 在蛭石层

间的分布必然较稀疏，如图 6.2（a）。第二种情况：HDTMA 只将其中的一部分蛭石的蛭石晶层撑开，在撑开的蛭石层中 HDTMA 尽可能地紧密排列，而残留另一部分蛭石保留不变，如图 6.2（b）。



(a) HDTMA将所有蛭石上的蛭石晶层撑开



(b) HDTMA只将其中的一部分蛭石的蛭石晶层撑开

图 6.2　蛭石与 HDTMA 反应可能出现的两种情况

在第一种情况，不管 HDTMA 加入量水平高低，X 射线衍射结果将显示所有蛭石的 $d_{001}$ 值会变大。这种情况下由于 HDTMA 在层间分布稀疏，将允许 $N_2$ 分子接近内表面，则比表面积会增大。在第二种情况，HDTMA 加入量较少时，X 射线衍射结果将显示一部分蛭石的 $d_{001}$ 值会变大，而一部分蛭石的 $d_{001}$ 值保持不变。在这种情况下，由于 HDTMA 在蛭石层间排列紧密，不允许 $N_2$ 分子接近内表面，则比表面积不会增加。

前面的 X 射线衍射和比表面积测定结果无疑表明 HDTMA 与蛭石之间的反应属于第二种可能情况。

那么为什么会出现第二种情况呢？原因可能是，要使蛭石的蛭石晶层撑开，首先必须要克服晶层-层间阳离子-晶层之间的吸引力，也就是要有一定数量的 HDTMA 才行，即存在一个 HDTMA 含量的最低限，比如 10%CEC 的 HDTMA 加入量都没有发现将蛭

石的蛭石晶层撑开。而一旦蛭石晶层被撑开，再继续进行交换就非常容易，因此很容易将已撑开的层间塞满。在 HDTMA 加入量水平较低情况下，如果将 HDTMA 完全平分到各个蛭石颗粒上，则由于存在一个 HDTMA 含量的最低限，可能导致所有的蛭石晶层都撑不开。相反，如果出于某种原因，一个蛭石的蛭石晶层被撑开，其他 HDTMA 就会优先去交换已撑开的层间中的无机阳离子，结果导致一部分蛭石充分吸附 HDTMA，而另一部分蛭石一点都未吸附到 HDTMA。

哪些蛭石颗粒可能会最先被撑开呢？一是粒度最细的部分，二是蛭石晶层层间阳离子主要是 $Na^+$ 的那部分。因为前面的吸附实验结果表明，在较低 HDTMA 加入量水平时，交换出来的无机阳离子主要是 $Na^+$。

## 6.6 有机插层蛭石的脱附特征

有机插层蛭石层间中的 HDTMA 在水中的稳定性如何，直接关系到其使用价值。因此对合成的有机插层蛭石进行了水洗脱附研究。表 6.4 为几个有机插层蛭石经水洗涤 10 次后，洗涤前后有机插层蛭石中 HDTMA 含量的变化情况。

**表 6.4 洗涤前后有机插层蛭石中 HDTMA 含量的变化情况**

| 样品编号 | HDTMA -20 | HDTMA -40 | HDTMA -60 | HDTMA -80 | HDTMA -100 | HDTMA -200 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 水洗前/(cmol/kg) | 25.300 | 47.338 | 70.609 | 92.413 | 113.794 | 128.878 |
| 水洗后/(cmol/kg) | 25.300 | 47.330 | 68.598 | 89.470 | 111.302 | 127.675 |

水洗前后有机插层蛭石的 HDTMA 含量变化很小，变化范围在 0.00%～3.18%之间，而且有机插层蛭石中的 HDTMA 含量越少，其稳定性越好。水洗脱附实验说明 HDTMA 进入蛭石中蛭石晶层层间后与硅酸盐表面结合得较为紧密，这有利于它在实际中的应用。

## 6.7 有机插层高岭石

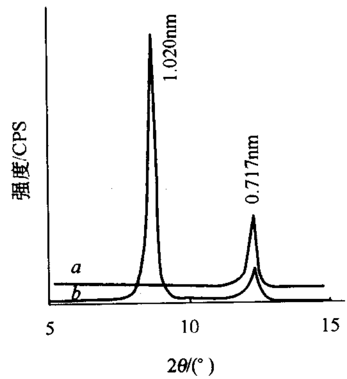
高岭石有机插层复合物既具有黏土矿物特有的吸附性、分散性、流变性、多孔性和表面酸性，又具有机化合物的多种功能团和反应活化性，作为新型矿物材料，在催化剂、功能载体和吸附剂等方面具有广阔的应用前景。由于高岭石是非膨胀性黏土矿物，通常只有少数极性有机小分子可以直接插入其层间。甲酰胺分子的范德华效应（Van der Waal's effect）直径小（0.47nm），极性强（偶极距3.71Debye），对高岭石的插层率较高，所形成的复合物稳定性较好，因此，甲酰胺被广泛用作制备其他高岭石有机插层复合物的前驱剂。高岭石/甲酰胺插层反应不但可以提供有关高岭石结构及其与有机物插层反应机理的信息，而且甲酰胺含氨基和羰基，高岭石、氨基化合物和含羰基的有机物在沉积物中广泛分布，高岭石/甲酰胺有机反应研究对于了解沉积物中有机物与黏土矿物的作用机制也有重要意义。

甲酰胺为质子活性分子，可接受质子和给出质子与高岭石表面羟基和四面体氧形成氢键。应用红外光谱（IR）和Raman光谱技术可以表征高岭石表面羟基团的振动谱带及其在插层过程中的变化。然而H核磁共振技术（$^{1}$H NMR）研究插层过程的质子化学位移更能反映其所处的化学环境和直接表征H键强度以及插层有机分子定向。王林江等（2001年，2002年）用高转速的$^{1}$H魔角旋转核磁共振（$^{1}$H MAS NMR）技术成功地区分高岭石结构中内表面羟基和内羟基质子的吸收峰。用漫反射红外光谱（DR IFT）和显微Raman光谱技术研究了高岭石/甲酰胺插层反应机理及插层作用对高岭石微结构的影响。

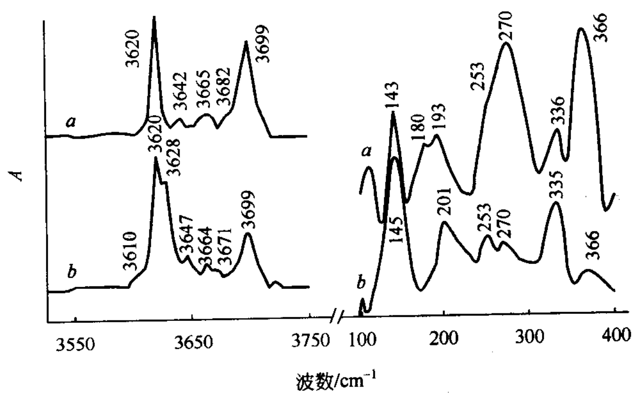
### 6.7.1 X射线衍射分析

图6.3（a）是高岭石及其甲酰胺插层复合物的X射线衍射谱图。高岭石的$d_{001}$衍射峰位于0.717nm，插层后变为1.020nm。层间距增加0.303nm。由衍射峰强度计算得到的插层率［intercalation ratio，$IR=I_i/(I_i+I_k)$］为90%，其中$I_i$为复合物中由甲酰

胺插层产生的 $d_{001}$ 衍射峰强度，$I_k$ 为复合物中保留的原高岭石 $d_{001}$ 衍射峰的强度。说明插层作用进行完全。插层复合物新产生的 $d_{001}$ 衍射峰对称而尖锐，其峰高/峰宽比为 35：1，而未插层高岭石 $d_{001}$ 的峰高/峰宽比为 8：1，说明甲酰胺插层提高了高岭石的结构有序度。




(a) X射线衍射谱图




(b) Raman光谱图

图 6.3 高岭石及其甲酰胺插层复合物的 X 射线衍射谱图和 Raman 光谱图

### 6.7.2 Raman 光谱研究

高岭石为 1∶1 型层状硅酸盐矿物，由硅氧四面体片和铝氧八面体片构成高岭石层，层间由氢键连接。高岭石含内表面羟基和内羟基等两种结构羟基，内表面羟基与邻层硅氧四面体 O 原子形成氢键，内羟基位于铝氧八面体与硅氧四面体顶氧共享面内，其质子端指向四面体复三方孔洞，插层过程中不与有机基团形成氢键，受插层作用影响较小，因此插层前后谱带位置和强度不发生变化。图 6.3（b）是高岭石及其甲酰胺插层复合物的 Raman 谱图。未插层高岭石羟基伸缩振动区的 Raman 谱由 $\upsilon_1 \sim \upsilon_5$ 5 个振动带构成，$\upsilon_5$（3620cm$^{-1}$）带为内羟基的伸缩振动，强度最大，$\upsilon_1$（3699cm$^{-1}$），$\upsilon_2$（3665cm$^{-1}$），$\upsilon_3$（3642cm$^{-1}$）和 $\upsilon_4$（3682cm$^{-1}$）为内表面羟基的伸缩振动。其中 $\upsilon_1$，$\upsilon_4$ 为不同对称性氢键的同相振动，$\upsilon_2$，$\upsilon_3$ 则是与 $\upsilon_1$，$\upsilon_4$ 相对应的反相振动。

经甲酰胺插层后，高岭石羟基伸缩振动由 7 个谱峰组成（表 6.5），包括伸缩振动带 $\upsilon_1$，$\upsilon_2$，$\upsilon_3$ 和 $\upsilon_5$，$\upsilon_4$ 新产生 $\upsilon_6$（3628cm$^{-1}$），$\upsilon_7$（3610cm$^{-1}$）和 $\upsilon_8$（3671cm$^{-1}$）3 个附加带，$\upsilon_4$ 消失。用 SPSS 公司的 Peakfit version 4.0 软件对这些羟基伸缩振动带作 Lorentz 线性拟合（表 6.5），拟合相关系数 $r^2 > 0.99$。结果表明，$\upsilon_5$（3620cm$^{-1}$）带的位置、半高宽（FWHM）和相对面积在插层前后的变化均较小，说明 $\upsilon_5$ 带在插层过程中状态相对稳定，可作为插层前后谱峰相对变化的参考基准。

**表 6.5 高岭石羟基伸缩振动 Raman 谱峰**

| 样品 | 谱峰 | 谱峰中心 /cm$^{-1}$ | 半高宽 /cm$^{-1}$ | 峰面积 /% | 样品 | 谱峰 | 谱峰中心 /cm$^{-1}$ | 半高宽 /cm$^{-1}$ | 峰面积 /% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 高岭石 | $\upsilon_5$ | 3620 | 8.9 | 31.6 | 插层化合物 | $\upsilon_8$ | 3671 | 9.0 | 2.5 |
| | $\upsilon_4$ | 3682 | 13.5 | 8.4 | | $\upsilon_7$ | 3610 | 9.6 | 1.5 |
| | $\upsilon_3$ | 3642 | 15.0 | 11.4 | | $\upsilon_6$ | 3628 | 10.6 | 26.7 |
| | $\upsilon_2$ | 3665 | 15.1 | 9.6 | | $\upsilon_5$ | 3620 | 8.2 | 32.8 |
| | $\upsilon_1$ | 3699 | 14.0 | 39.0 | | $\upsilon_3$ | 3647 | 9.3 | 7.7 |
| | | | | | | $\upsilon_2$ | 3664 | 7.9 | 3.9 |
| | | | | | | $\upsilon_1$ | 3699 | 13.4 | 24.9 |

插层作用使 $\upsilon_1$ 的强度（相对面积）减少 14%，$\upsilon_2$ 减少 5.7%，$\upsilon_3$ 减少 3.7%，$\upsilon_4$ 消失。产生的附加带以 $\upsilon_6$(3628cm$^{-1}$) 强度最大，相对面积为 26.7%，可认为该带主要产生于 $\upsilon_1$ 强度的下降。因高岭石 $\upsilon_1$，$\upsilon_4$ 均为同相振动模式，在插层过程中的位移距离应该相近，$\upsilon_1$ 从 3699cm$^{-1}$位移到 $\upsilon_6$(3628cm$^{-1}$)，其位移距离为 71cm$^{-1}$，可认为插层作用使 $\upsilon_4$(3682cm$^{-1}$) 位移到$\upsilon_7$(3610cm$^{-1}$)。插层作用也使 $\upsilon_2$(3665cm$^{-1}$)，$\upsilon_3$(3642cm$^{-1}$) 强度下降，其下降部分也向 $\upsilon_6$ 位移，但距离较小。以上结果说明，插层甲酰胺分子破坏了高岭石层间氢键，并与高岭石内表面羟基形成新的氢键。由 $\upsilon_1$，$\upsilon_4$ 向 $\upsilon_6$，$\upsilon_7$ 位移形成的氢键强度较大，而 $\upsilon_2$，$\upsilon_3$ 位移形成的氢键强度较小，说明插层复合物中有多种氢键形式存在。因 3628cm$^{-1}$，3610 cm$^{-1}$ 附加带为 Raman 活性而 IR 非活性，该类振动的意义在于其基团的高对称性，这说明甲酰胺 C═O 基团与高岭石内表面 OH 基为线性连接氢键。

Raman 谱对探测高岭石及其插层复合物结构区 100～400cm$^{-1}$ 带具有较高的灵敏度。插层作用使归属于高岭石铝氧八面体 $\upsilon_2$(e) 振动模式的 143 cm$^{-1}$峰向高频位移到 145 cm$^{-1}$，其强度明显增加[图 6.3(b)]。进一步说明高岭石内表面羟基与甲酰胺之间形成了新的氢键。与此同时，插层作用使高岭石 O—H—O 基团的$B_2(\upsilon_3)$，$A_1(\upsilon_1)$ 振动模式 253cm$^{-1}$，270cm$^{-1}$和 $SiO_4$ 四面体$\upsilon_2$(e)振动模式 366cm$^{-1}$近于消失，这是插层作用破坏原高岭石层间氢键的结果。高岭石铝氧八面体 $A_{1g}(\upsilon_2)$ 振动模式插层前为双峰，中心位于 180cm$^{-1}$和 193cm$^{-1}$，插层后向高频位移至 201cm$^{-1}$，变为单峰，这说明插层作用降低了高岭石内表面羟基之间的结构环境差异，插层作用使内表面羟基伸缩振动带 $\upsilon_1$，$\upsilon_2$，$\upsilon_3$ 都向 $\upsilon_6$ 位移，以及 $\upsilon_6$，$\upsilon_7$ 的 Raman 活性和 IR 非活性特征也说明了这一点，这可能是插层作用使高岭石结构有序度提高的原因。

### 6.7.3 DRIFT 谱研究

图 6.4 为高岭石及其甲酰胺插层复合物的 DRIFT 谱图。高岭石羟基伸缩振动区由内羟基振动带 $\upsilon_5$(3616cm$^{-1}$)，内表面羟基同相

振动带 3691cm$^{-1}$和反相振动带 3658cm$^{-1}$组成。甲酰胺插层作用使 $\upsilon_5$ 位移到 3618cm$^{-1}$，但强度基本未变。3691cm$^{-1}$和 3658cm$^{-1}$分别位移到 3693cm$^{-1}$和 3651cm$^{-1}$，其强度明显减弱，这与 Raman 谱的研究结果一致。Raman 附加带 3610cm$^{-1}$，3628cm$^{-1}$因其为 IR 非活性而未在 DR IFT 谱中出现。甲酰胺分子 NH 基的伸缩振动频率为 3300～3355cm$^{-1}$，插层后产生 3336cm$^{-1}$和 3466cm$^{-1}$两个附加带，说明插层中甲酰胺 NH 基与高岭石内表面羟基和四面体 O 原子之间形成了新的氢键。在羰基区，插层作用产生的附加带位于 1667cm$^{-1}$，归属为与高岭石内表面羟基形成氢键后的 C＝O 基的伸缩振动。甲酰胺分子的 CN 伸缩振动频率为 1300cm$^{-1}$，插层后与内表面羟基形成氢键使振动带位移到 1395cm$^{-1}$。不难看出，在高岭石与甲酰胺分子之间已形成多种氢键，这得到 MAS NMR 研究证实，在高岭石结构区，Si—O 伸缩振动由 1009cm$^{-1}$，1032cm$^{-1}$，1108cm$^{-1}$组成，其中 1108cm$^{-1}$为垂直（001）面的 $A_1$ 模式，1009cm$^{-1}$和 1032cm$^{-1}$为对称双峰，属 $E$ 模式，插层后最明显的变化是 $E$ 模式双峰的分离。在羟基弯曲振动区，915cm$^{-1}$带尖锐，而 930cm$^{-1}$为一弱带，前者为内表面羟基弯曲振动峰，后者为内羟基弯曲振动峰。插层后内表面羟基峰位移至 906cm$^{-1}$，显示原

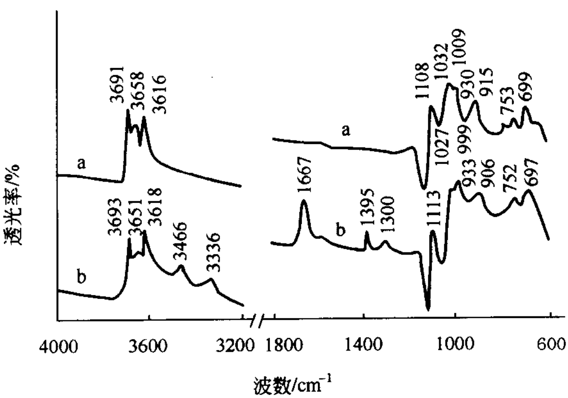


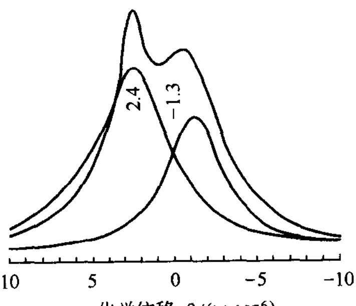

图 6.4　高岭石及其甲酰胺插层复合物的 DRIFT 谱图

a—高岭石；b—高岭石/甲酰胺插层复合物

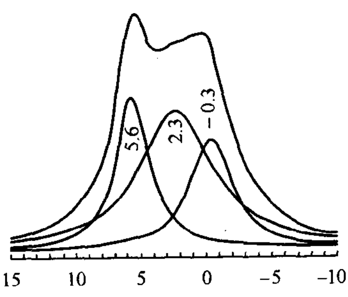
高岭石层间氢键的破坏及与甲酰胺分子之间新氢键的形成。内羟基弯曲振动仅发生微小位移，频率为 933$cm^{-1}$，且强度都很弱，其伸缩振动带位移也很小。这是甲酰胺分子的 NH 基嵌入高岭石复三方孔洞，对内羟基造成微弱扰动的结果，该结论也得到 MAS NMR 研究结果的支持。XRD 分析显示甲酰胺插层使高岭石层间距 ($d_{001}$) 膨胀 0.303nm，但小于甲酰胺的 Van der Waal 分子直径 (0.47nm)，也说明甲酰胺分子 NH 基可能嵌入高岭石复三方孔洞。

### 6.7.4 $^1$H MAS NMR 谱

图 6.5 为茂名高岭石及高岭石/甲酰胺插层复合物的$^1$H MAS NMR 谱。未经插层处理的高岭石 $^1$H MAS NMR 谱由两个分离的质子



(a) 茂名高岭石的$^1$H MAS NMR谱

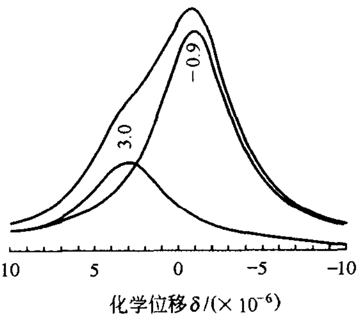


(b) 高岭石/甲酰胺插层复合物的$^1$H MAS NMR谱

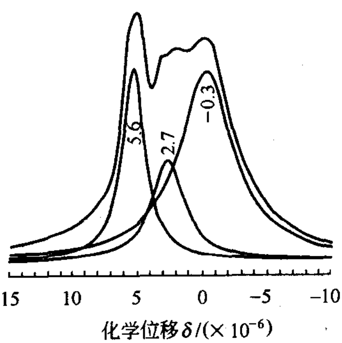
图 6.5 茂名高岭石及高岭石/甲酰胺插层复合物的$^1$H MAS NMR 谱

峰组成。强峰位于 $\delta=2.4\times10^{-6}$，稍弱的峰 $\delta=-1.3\times10^{-6}$，其半高宽 $\Delta\delta$ 分别为 5.4 和 3.8，相对积分面积分别为 62%和 38%。经甲酰胺插层后出现三个质子峰，其化学位移分别为 $-0.3\times10^{-6}$，$2.3\times10^{-6}$ 和 $5.6\times10^{-6}$，相应的半高宽 $\Delta\delta$ 分别为 $4\times10^{-6}$，$6.7\times10^{-6}$ 和 $3.1\times10^{-6}$，相对积分面积分别为 23%，51%和 26%。

同样，苏州高岭石的 $^1$H MAS NMR 谱也为两个质子峰，苏州高岭石及高岭石/甲酰胺插层复合物的 $^1$H MAS NMR 谱见图 6.6。但较强质子峰的化学位移为 $-0.9\times10^{-6}$，较弱的谱峰为 $3.0\times10^{-6}$，两峰的分离程度比茂名高岭石差且强度较弱，相对积分面积分别为




(a) 苏州高岭石的 $^1$H MAS NMR谱




(b) 高岭石/甲酰胺插层复合物的 $^1$H MAS NMR谱

图 6.6 苏州高岭石及高岭石/甲酰胺插层复合物的 $^1$H MAS NMR 谱

73%和27%，两质子峰的半高宽 $\Delta\delta$ 均为 $5.4\times10^{-6}$，插层后也出现3个峰，其化学位移分别为 $-0.3\times10^{-6}$，$2.7\times10^{-6}$ 和 $5.4\times10^{-6}$，半高宽 $\Delta\delta$ 分别为 $5.2\times10^{-6}$，$3\times10^{-6}$ 和 $2.1\times10^{-6}$，相对积分面积分别为58%，18%和24%，其中位移 $\delta$ 为 $5.4\times10^{-6}$ 的质子峰与另两个峰明显分离。

高岭石二八面体1∶1型层状硅酸盐矿物，由 $AlO_6$ 八面体和 $SiO_4$ 四面体构成高岭石层，层间由H键连接。除了羟基态的质子外，高岭石中还可能存在物理吸附水态的质子。物理吸附水在干燥过程中容易被除去，其 $^1H$ NMR化学位移为 $(4.4\sim4.9)\times10^{-6}$，本实验摄谱样品经干燥后严格密封，IR和Raman光谱均未检测到吸附水于 $3600cm^{-1}$ 和 $3550cm^{-1}$ 的伸缩振动带和位于 $1682cm^{-1}$ 及 $1605cm^{-1}$ 的弯曲振动带。因此，图6.5，图6.6中应不包含吸附水的质子峰。高岭石的两个质子峰归属于两种不同环境的结构羟基即内羟基（Inner hydroxyl）和内表面羟基（inner surface hydroxyl）。内羟基位于四面体顶氧共享面内，质子端指向四面体复三方孔洞。内表面羟基与邻层硅氧四面体O原子形成H键。H键上的质子由于受电负性较强的两个O原子的拉电子作用（诱导效应），质子周围电子密度下降，核的磁屏蔽小，质子化学位移 $\delta$ 位于低场位置；而内羟基上的质子没有与其他基团连接，质子周围电子密度较大，核的磁屏蔽较强，相对于内表面羟基而言，质子峰位于高场位置。低场化学位移（茂名高岭石 $\delta$ 为 $2.4\times10^{-6}$，苏州高岭石 $\delta$ 为 $3.0\times10^{-6}$）应归属于高岭石中与 $SiO_4$ 四面体O形成H键的内表面羟基质子。高场位移（茂名高岭石 $\delta$ 为 $-1.3\times10^{-6}$，苏州高岭石 $\delta$ 为 $-0.9\times10^{-6}$）归属于内羟基质子。

两种高岭石 $^1H$ MAS NMR谱图特征存在明显差异，是由于它们成因、结晶性和矿物成分的不同。苏州高岭石为热液蚀变成因，在TEM下可观察到发育完好的假六方板状晶体，端面平直。而茂名高岭石为风化残积成因，高岭石的晶形欠发育，晶体端面凹凸不平。众所周知，高岭石端面的Si—O和Al—O断键水解后常形成表面羟基，该类羟基的化学环境与内表面羟基相似，其数量因高岭石晶形的发育不全和端面溶蚀而增加。显然茂名高岭石中由断键产

生的表面羟基的数量大于苏州高岭石，其质子峰与内表面羟基质子峰叠加，强度大于内羟基质子峰，并使内羟基和内表面羟基质子峰较好分离。与此同时，苏州样品中含少量埃洛石，其化学式虽与高岭石相同，但层间 H 键很弱，内表面羟基的化学环境与内羟基相似。埃洛石结构羟基质子峰与高岭石内羟基质子峰叠加，使苏州高岭石内羟基质子峰强度大于内表面羟基，两质子峰分离程度较差。

高岭石/甲酰胺插层复合物的$^1$H MAS NMR 谱出现 3 个质子峰。分别归属于内表面羟基 、内羟基和氨基质子。插层作用使原高岭石层间的 H 键作用破坏，在高岭石内表面羟基与甲酰胺羰基之间形成新的 H 键，新形成 H 键的强度比原高岭石层间 H 键弱，使插层高岭石内表面羟基质子的磁屏蔽增加，质子峰向高场位移（茂名高岭石从 $\delta=2.4\times10^{-6}$位移到 $2.3\times10^{-6}$，苏州高岭石从 $\delta=3.0\times10^{-6}$位移到 $2.7\times10^{-6}$）。

插层作用使高岭石内羟基质子峰向低场方向位移（茂名高岭石从 $\delta=-1.3\times10^{-6}$位移到$-0.3\times10^{-6}$，苏州高岭石从 $\delta=-0.9\times10^{-6}$位移到$-0.3\times10^{-6}$），说明甲酰胺插层还改变了内羟基质子的化学环境。这归因于甲酰胺中氨基质子嵌入高岭石 $SiO_4$ 四面体层复三方孔洞后与高岭石内羟基质子毗邻，产生范德华效应，使质子电子云相互排斥，导致内羟基质子周围的电子密度较低，屏蔽减少，质子峰移向低场方向。甲酰胺插层作用使高岭石层间距 $d_{001}$ 膨胀 0.303nm，小于甲酰胺的 Van der Waars 分子直径（0.47nm），也说明甲酰胺分子应有部分嵌入高岭石复三方孔。

高岭石/甲酰胺插层位于 $\delta=5.5\times10^{-6}$附近的附加质子峰，归属于与高岭石四面体 O 形成 H 键的氨基质子。纯液态甲酰胺的氨基质子化学位移为（7.4～7.6）$\times10^{-6}$。甲酰胺在纯液体状态下，分子间存在N—H…O═C型 H 键，使分子相互缔合。因此，尽管其分子小而偶极距大，纯液态甲酰胺几乎不能插入高岭石层间。在少量极性分子的作用下，甲酰胺分子间的 H 键被破坏才能以单分子的形式进入高岭石层间。氨基质子与高岭石四面体 O 形成的新 H 键比原甲酰胺分子间的 H 键强度弱，质子峰向高场位移。若对插层复合物的

$^1H$ MAS NMR 谱作 4 峰拟合处理，在 $\delta=9.8\times10^{-6}$ 附近出现一宽而微弱的质子峰，归属于甲酰胺 CHO 基团的化学位移。

高岭石结构中内羟基与 Al 原子之间的键长（0.921nm）大于内表面羟基与 Al 原子之间的键长（0.1847～0.1862nm），在 $^1H$ MAS NMR 谱图中内羟基质子峰位于高场而内表面羟基质子峰位于低场，说明内羟基的稳定性应小于内表面羟基。经甲酰胺插层后，高岭石内羟基质子峰的位移距离［$\Delta\delta=(0.6\sim1.0)\times10^{-6}$］大于内表面羟基质子峰的位移距离（$\Delta\delta=0.1\sim0.3$），内羟基质子峰积分面积下降15%，而内表面羟基只下降了 9%～11%，也表明内羟基的稳定性小于内表面羟基。插层作用使内羟基质子峰向低场位移，稳定性提高，内表面羟基向高场位移，稳定性降低。但内表面羟基仍位于相对低场方向，稳定性仍高于内羟基。插层复合物中氨基质子峰比内表面羟基位于更低场方向，其稳定性应大于内表面羟基和内羟基。

## 6.8 有机插层蒙脱石

有机黏土的制备和研究已有较长的历史。与沸石类分子筛相比，黏土矿物特别是蒙脱石矿物层间能接纳更大的有机分子和基团，形成孔径更大的复合材料，它们可广泛地应用于催化、水污染治理、导电材料、塑料增强剂和纳米级复合材料等领域。随着环境污染治理和纳米材料研究的开展，近年来对其研究备受重视。近年来国外学者把有机分子和基团插入层间而形成的有机黏土称为有机柱撑黏土（OPC）。OPC 的性能很大程度上取决于复合材料的结构和层间有机相的分子环境。因此对有机离子和分子在黏土矿物层间的构形，包括取向、排列模式的研究，颇受关注。何宏平等（2003年）用十六烷基三甲基溴化铵对具有不同晶体化学特征的蒙脱石进行了柱撑实验，结果表明，结晶度好而 CEC 为 57.9 mmol/100g 的蒙脱石样品柱撑后复合物的底面间距最大值可达 4.03nm，且随着柱撑液浓度的增大，其排列方式由单层平卧演变为双层平卧、倾斜单层、假三层、倾斜双层，其间存在多种排列方式混存的过渡

态；而结晶度差，CEC 为 84.8mmol/100g 的蒙脱石样品，其复合物底面间距的最大值只能达到 2.7 nm 左右。可见，有机相在 OPC 中的构形明显受宿主矿物的影响。

### 6.8.1 X 射线衍射特征

图 6.7 所示的 XRD 结果表明，随着柱撑浓度的增大，有机柱撑蒙脱石出现了五个较为典型的层面间距：(a) 约 1.48nm；(b) 约 1.78nm；(c) 约 1.98nm；(d) 约 3.05nm；(e) 约 4.03nm。分

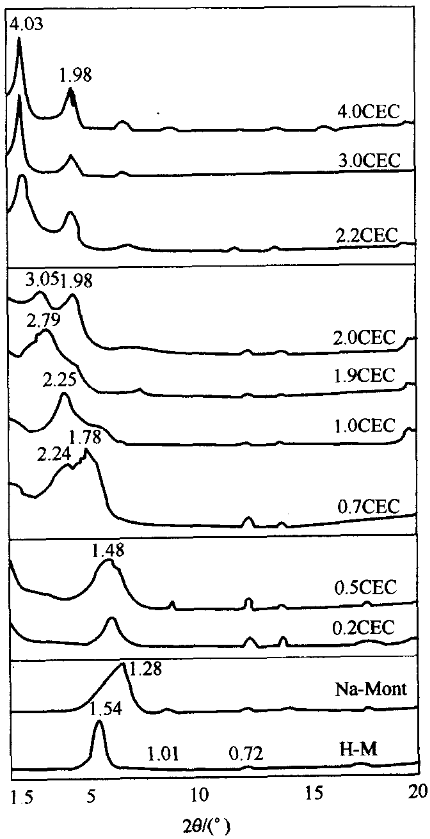



图 6.7 不同柱撑液浓度下形成的有机插层蒙脱石的 XRD 图

别对应于层间有机离子的单层平卧相、双层平卧相、假三层相、倾斜单层相和倾斜双层相的排列方式。从 X 射线衍射图中可以观察到，有机柱撑蒙脱石中层间有机离子的排列演化模式为：单层平卧（0.2CEC）→双层平卧（0.7CEC）→倾斜单层＋假三层（2.0CEC）→倾斜双层＋假三层（2.2CEC）。

### 6.8.2 $HDTMA^+$插层蒙脱石的$^{13}C$ MAS NMR 谱

目前，有机相在黏土矿物层间的构型主要是根据 OPC 的 XRD 结果，由 OPC 的底面间距变化和 R 链长度来推测的。其前提是认为有机相在层间是一种有序的刚性排列。但是有学者通过对 OPC 的 FTIR 研究认为，层间的有机柱撑离子存在一个从类似固体（solid-like）到类似液体（liquid-like）的宽范围的分子环境，前者被认为是烷基链全部伸直的有序刚性排列（all-trans），而后者呈弯曲、无序的柔性状态（gauche）。而采用 FTIR 方法获得的结果，$\nu CH_2$在不同样品中的漂移仅 $2cm^{-1}$，处于一般仪器允许误差范围之内。同时，这些手段不能提供有机相在黏土中如何取向和有机相局域构型的直接信息，而这些信息对认识有机相在纳米复合物型成中的作用和表面处理的有效性是至关重要的。

自 20 世纪 80 年代中期以来，固体高分辨核磁共振技术（$^{13}C$、$^{1}H$、$^{2}H$、$^{29}Si$）被引入对 OPC 的研究，取得了很多有意义的成果，如由$^{13}C$ 和$^{29}Si$-NMR 对有机柱撑高岭石的研究揭示了不同有机相插入高岭石的复合物的有序程度及与高岭石羟基之间形成氢键的强弱。90 年代以来，为了研究有机相的原子（如 C）的运动状态和局域构型，广泛采用了$^{13}C$ 和$^{29}Si$ 自旋-晶格弛豫时间、交叉极化接触时间、变温和二维谱技术。近年来已有学者分别用双量子固体 NMR 和二维质子宽线分离（2D WISE）$^{1}H$-$^{13}C$-NMR 定量研究了 OPC 中有机相的构型非均匀性（gauche 状态所占比例）。

不同柱撑液浓度下制备的有机柱撑蒙脱石的质子去偶单脉冲（SP）固体$^{13}C$-NMR 谱如图 6.8 所示。在$^{13}C$-NMR 谱中，$(30\sim33)\times10^{-6}$的共振峰归属于烷基长链中的$-(CH_2)_n-$基团，通过研究这些共振峰的化学位移的变化，可以获得烷基链的构型信息，因此 $(30\sim33)\times10^{-6}$

区间内化学位移的变化是最值得关注的焦点。含多个碳原子烃类结构有机物的水溶液中，有数量均衡的 trans 和 gauche 构型共存 (trans+gauche)，碳原子共振峰的化学位移在 $30\times10^{-6}$ 左右。而对于完全是由 Trans 构型分子（all-trans）组成的结晶态固体物质来说，碳原子的共振峰通常出现在 $33\times10^{-6}$ 左右。类似固体状态的有机相被认为是烷基链全部伸直呈直链的有序刚性排列（all-trans 构型，化学位移约为 $33\times10^{-6}$），而类似液体状态则是指烷基链以呈弯曲、

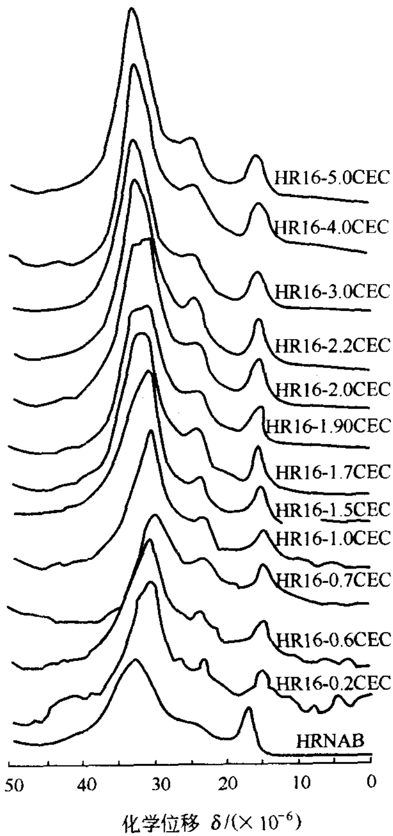



图 6.8 不同柱撑液浓度下制备的有机柱撑蒙脱石 $^{13}$C-NMR 谱

无序的柔性排列（Gauche 构型，化学位移为 $30.6\times10^{-6}$）和有序刚性排列的 trans 构型共存。

由十六烷基三甲基溴化铵（HDTMAB）和不同柱撑液浓度条件下制备的有机柱撑蒙脱石的固体 $^{13}$C-NMR 谱（图 6.8）可见，结晶态 HDTMAB 原始样品的碳谱中，$-(CH_2)_n-$的谱峰是最强峰，化学位移 $\delta$ 在 $33.0\times10^{-6}$左右，说明结晶态的十六烷基三甲基溴化铵中烷基链为 all-trans 构型。从 HR16-0.2CEC 样品的碳谱中可以看出，谱峰发生漂移，变为约 $31.0\times10^{-6}$，且明显地存留有 $33\times10^{-6}$的肩峰，说明单层平卧排列的 $HDTMA^+$ 中存在有 trans＋gauche 和 all-trans 构型。由于化学位移值为 $30\times10^{-6}$的谱峰代表了 trans＋gauche 构型的有机相，而 $33\times10^{-6}$ 的共振峰代表的是 all-trans 构型的有机相，所以 HR16-0.2CEC 样品内中，存在两种不同构型的混合相。从峰强度来看，位于 $33\times10^{-6}$的谱峰稍弱于 $30\times10^{-6}$的谱峰，表明 all-trans 构型的有机相在量上相对少于 trans＋gauche 构型的有机相。HR16-0.6CEC 和 HR16-0.7CEC（双层平卧排列）的样品中，all-trans 相所占的比例继续逐步降低。在整个样品系列中，all-trans 相在 HR16-0.7CEC 样品中最少。随着柱撑液浓度的增加，从 HR16-1.0CEC 开始，all-trans 相又开始逐步增加，在 HR16-1.9CEC 和 HR16-2.0CEC 样品中 $33\times10^{-6}$ 和 $30\times10^{-6}$的共振峰强度几乎相等。从 HR16-2.2CEC 样品（倾斜双层排列）开始，all-trans 相谱峰开始强于 trans＋gauche 相的谱峰。随着柱撑浓度的进一步增大，在 HR16-5.0CEC 样品的 $^{13}$C-NMR 谱中，在化学位移值为 $(30\sim33)\times10^{-6}$的区间内，几乎只存在$33.1\times10^{-6}$的谱峰，而 $30\times10^{-6}$处的谱峰强度弱到几乎不能分辨。这说明此时层间域内有机离子是以 all-trans 构型为主。

从 all-trans 构型所占比例随柱撑液浓度的变化可以看出，代表了 all-trans 构型的 $33\times10^{-6}$ 谱峰所占的比例经历了从单层排列的 HR16-0.2CEC 样品的 31.65％降低到双层排列的 HR16-0.7CEC 样品的 6.05％这一最低点，然后在单层倾斜的有机柱撑的样品内［HR16-（1.0～2.0）CEC］其所占比例开始逐渐增加，倾斜单层排列中 all-trans 构型相所占比例最大为 HR16-2.0CEC 的 56.4％。

随着柱撑液浓度继续增大，层间离子在层间域内变成倾斜双层排列，$33\times10^{-6}$谱峰所占比例继续增大，HR16-5.0CEC 样品中，已经占了 81.96%。此时，层间离子以 all-trans 构型相为主要存在方式。但是，仍然存在与 $30\times10^{-6}$ 对应的 trans+gauche 混合构型，层间分子仍然没有达到完全固态物质的性质。Gao 等研究了在具纳米孔径的二氧化硅上成规则单层排列的十八烷基硅氧烷的 $^{13}C$ 核磁共振，发现在 $33\times10^{-6}$ 左右化学位移处有强烈的谱峰，这是 all-trans 构型的典型特征振动峰。此外，还伴随有较弱的烷基链无序排列的 $30\times10^{-6}$ 共振峰。所以他认为上述研究中，有机离子主要是以 all-trans 构型存在，也有少量不规则无序排列的有机离子。由以上动态的变化可以看出，随着层间有机离子堆垛密度的增加，有机柱撑蒙脱石层间域内有机柱撑离子存在一个从类似固体状态（solid-like）到类似液体状态（liquid-like）再到类似固体状态变化的宽范围的分子环境。其中平卧双层排列模式中有机分子所表现出的类似液体的性质最为明显，只有在较高堆垛密度的倾斜双层排列模式下，层间离子才表现出更为明显的类似固体状态。

# 7 黏土矿物层间域的界面特性及环境意义

按结构层类型黏土矿物可分为1∶1型、2∶1型、2∶1∶1型，其层间域即指黏土矿物结构层之间的几何空间。层间域中可以有物质存在，也可以没有；存在于层间域的物质称为层间物。层间物可以是水（如埃洛石）、水和可交换性阳离子（如蒙脱石和蛭石），也可以是阳离子（如云母类矿物）。黏土矿物的层间域是一个良好的化学反应场所，具有层间交换、层间吸附、层间催化、层间聚合、层间柱撑等特性。

## 7.1 影响黏土矿物层间域性质的因素

### 7.1.1 结构层类型的影响

黏土矿物的晶体结构决定着层间域性质。高岭石和蒙脱石分别是1∶1型和2∶1型层状晶体结构的代表，它们的晶体结构主要区别在于：蒙脱石的层间域处于两个带负电的四面体片之间，层间域是对称的，层间有水分子和阳离子存在，层与层之间的结合力主要靠静电作用；而高岭石的层间域处于八面体片与四面体片之间，层间域是不对称的，层间不含阳离子，层与层之间的结合力主要靠氢键。晶体结构的差别决定它们具有不同的物理化学性质。

① 蒙脱石层间具有阳离子交换性质，而高岭石基本上没有这种性质。

② 蒙脱石的阳离子交换容量（CEC）大，一般在70～130mmol/100g，其主要来源于层间，少量来源于边缘断键；高岭石的阳离子交换容量（CEC）小，一般在3～15mmol/100g，其主

要来源边缘断键。

③ 蒙脱石的零电荷点小于2.5，高岭石的零电荷点在3.5～4.6之间，这也是由于蒙脱石基面带永久负电荷的原因造成的。

④ 高岭石层间域高度小，层间没有可交换性阳离子，仅有极少数的组分能够进入其层间，而蒙脱石的层间域高度大，层间存在大量的可交换性阳离子，层间交换反应十分容易。外来物质一般以分子形式进入高岭石层间，而在蒙脱石主要是以离子交换方式进入，部分以分子形式进入。从进入的外来物质种类看，高岭石较少而蒙脱石很多。能够进入高岭石层间的化合物有无机盐（如醋酸钾和氯化钠）、长链脂肪酸和小的高极性有机分子（如二甲亚砜，甲酰胺，丙烯酰胺和尿素等）。以上这些组分大多数能够直接进入，但有的需要使用引导剂如肼，二甲亚砜或醋酸铵。使用这些引导剂，一些大的、极性有机分子（如辛胺吡啶和甘油）也能进入。能够进入蒙脱石层间的化合物有无机金属离子（如 $Na^+$，$Cs^+$），多核金属离子｛如$[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ Keggin离子｝，有机阳离子（如 $TMA^+$，$HDTMA^+$），无机-有机复合离子｛如$[Ru(phen)_3]^{2+}$，$[Co(en)_3]^{3+}$｝。

### 7.1.2 层电荷的影响

层电荷密度不同，层间域性质可以差别很大。由于1∶1型层状矿物层电荷总是为零，因此这个影响因子是针对2∶1型层状矿物而言的。

层电荷大小与黏土矿物的阳离子交换容量的关系密切。从理论上讲，黏土矿物阳离子交换容量包括层间可交换阳离子和边缘吸附的可交换阳离子两部分。对于2∶1型层状矿物而言，由于层间可交换阳离子量大大多于边缘吸附的可交换阳离子，因此其阳离子交换容量基本上由层间阳离子量所决定，而后者又受层电荷多少决定。

层电荷密度越大，则层与层的结合力越强，层间阳离子越不易被外来物质交换掉，层间交换等反应就不容易。层电荷密度越小，则四面体片上非带电的、自由的硅氧层（silioxane，—Si—O—Si—）面积越大。目前一般认为—Si—O—Si—键是憎水性的，而

带电的—O—Al—键和层间阳离子是亲水性的。因此层电荷密度大小影响黏土矿物的憎水亲水性。

### 7.1.3 电荷位置的影响

很早就有人注意到蒙脱石的层电荷相同，但层间域性质却大不相同的现象存在。前面已表明蒙脱石层与层之间的结合力主要是靠层间阳离子与带负电荷的硅酸盐表面的静电作用。因此除了电荷密度外，电荷间的距离也是影响库仑力大小的重要因素。层电荷来源于四面体片或八面体片的不等价离子替换，如在四面体片中存在 $Si^{4+} \Leftrightarrow Al^{3+}$ 不等价替换，八面体片中存在 $Me^{2+} \Leftrightarrow Me^{3+}$ 不等价替换。

若将正、负电荷位视为点电荷，则吸引能的一般表达式为：$Er=\frac{q_i \cdot q_s}{\varepsilon \cdot r}$。式中，$q_i$ 和 $q_s$ 分别为层间和硅酸盐中的电荷；$r$ 为 $q_i$ 和 $q_s$ 之间的距离；$\varepsilon$ 为介电常数。由于八面体电荷比四面体电荷距离层间远，因此电荷位置在八面体时比在四面体时层与层间的结合力要弱。结合力弱的好处在于膨胀性好，层间进行插入反应容易。理论计算表明四面体替换引起的负电荷分布在三个基氧上，而八面体替换引起的负电荷分布在十个基氧上。实践已证实八面体电荷的蒙皂石比四面体电荷的蒙皂石的膨胀性能要好。

蛭石的电荷位置一般在四面体片，蒙皂石的电荷位置既可在四面体片（如贝得石），也可在八面体片（如蒙脱石）。

### 7.1.4 层间阳离子的影响

黏土矿物层间阳离子的价态、离子半径、水合能等影响黏土矿物的膨胀性、离子交换性等。不同阳离子对黏土矿物层间的亲和力不一样。阳离子的亲和力与其水合能有关，而与其离子半径无关。黏土矿物层间域的厚度与层间阳离子的离子半径成正比。对于2∶1型可膨胀黏土矿物如蒙皂石和蛭石，其层间域的厚度等于其 $d_{001}$ 减去 0.96nm（两个四面体片和一个八面体片的厚度）。黏土矿物在受热脱水时，层间阳离子的行为受其离子半径的控制。研究表明，当加热到一定温度时，小离子（离子半径小于 0.07nm）的 $Li^+$、

$Mg^{2+}$和$Al^{3+}$会明显地从层间迁移到八面体片的空隙中，这一过程导致层电荷急剧降低。而大离子的$Na^+$、$K^+$和$Ca^{2+}$受热不会发生迁移。当黏土矿物层间为有机阳离子时，黏土的亲水性降低，憎水性提高。当层间为聚合金属离子如Keggin离子时，其比表面积和水热稳定性会大大提高。

## 7.2 1∶1型黏土矿物的层间域

高岭石族矿物是典型的1∶1型二八面体黏土矿物，具有两种不同的基本结构面。一种基本结构面是由惰性的—Si—O—Si—键的硅氧四面体表面组成，另一种基本结构表面是为铝氧八面体片$Al—O_2(OH)_4$结构层组成。理论上这些表面都是电中性的。

虽然高岭石族矿物的层电荷为零，但其层间域仍具有化学活性。水和小分子的极性分子，如二甲亚砜（DMSO）、*N*-甲酰胺（NMF）和肼能够直接进入高岭石层间域。其他非极性的小分子只能通过置换以前插入的分子间接进入高岭石层间域。与2∶1型蒙皂石族矿物相比，1∶1型高岭石族矿物的插入置换反应相对要困难些。而在高岭石族矿物里，不含层间水的高岭石又比含层间水的埃洛石要困难些。

### 7.2.1 吸附水

高岭石不存在天然的水化形式，其水化物可以通过用水洗先前插入的物质而得到。但通常得到的水化物不够稳定，会很快失水变回原来的无层间水高岭石。Costanzo等在实验室合成了各种高岭石的水化物。他们首先用$NH_4Cl$处理DMSO-高岭石，然后用水洗，成功得到稳定的0.84nm水化物（单层水）和1.00nm水化物（双层水）。$NH_4Cl$处理的目的是用$Cl^-$去置换内表面上的$OH^-$，从而使高岭石层间的氢键削弱。实验表明只有在20%或更多的内表面$OH^-$被$Cl^-$取代的情况下，合成的高岭石水化物才是稳定的。

Tunney和Detellier（1994年）的实验表明在某些条件下不需用$Cl^-$替代高岭石内表面的$OH^-$也可得到稳定的0.84nm水化物。

他们的做法是用乙二醇先撑开高岭石层，然后用水去交换层间的乙二醇。红外光谱分析表明，在水插入高岭石层间后，高岭石的 Al—O—H 弯曲振动频率从 $940cm^{-1}$迁移到 $968cm^{-1}$，反映了插入的水与高岭石铝氧八面体片表面之间存在较强的成键作用。

Singh 和 Mackinnon（1996 年）用醋酸钾插入高岭石层间，然后用水洗。这样重复处理多次可以得到稳定的高岭石水化物。水化后，高岭石层发生卷曲，形成与管状埃洛石一样的管状构造。大多数管沿结晶 $b$ 轴延长，部分沿 $a$ 轴延长。这个实验说明平坦的高岭石可转变为管状埃洛石。其他可用作合成水-高岭石层间物的引导剂还有 NMF、肼、$N$-甲基甲酰胺、$NH_4Cl$ 等。

近年来高岭石族矿物的层间水得到广泛关注的一个原因是为了解释为什么埃洛石和高岭石的结晶方式不同。在硅酸盐矿物中，Si—O 的平均距离为 0.160nm，正常情况下四面体片的 $b=0.905$nm，而 Al—O(OH) 八面体片的 $b=0.801$nm，二者的匹配不相适应。因此，为了使它们能较好地匹配，埃洛石采用了八面体片在内，四面体片在外的单元层卷曲结构，而高岭石则采用了靠四面体旋转的方式来解决这一匹配问题。为什么埃洛石和高岭石会采取不同的方式则说法不一。Bailey（1989 年）提出埃洛石中四面体旋转受到水分子和定位于基面六方孔中可交换阳离子的阻碍。Bailey 的模型表明四面体旋转是一种优先机制，只有当四面体旋转受到限制时单元层卷曲才发生。按照 Bailey 的模型，所有的管状和球状埃洛石以卷曲形式结晶，而且平面的高岭石层在结晶后不能再卷曲。与此相反，Singh（1996 年）从理论上比较了发生卷曲和四面体旋转所需的力，表明在缺乏强大的层间氢键情况下卷曲比四面体旋转更优先。Singh 更认为高岭石结构可从一种状态变为另一种状态，取决于水化态和层间氢键的强弱。若 Singh 的模型有效，则平面的高岭石层可通过层间水化和膨胀，降低层间氢键强度，从而变为卷曲。水插入反应实验结果表明 Singh 的模型可能是正确的。

### 7.2.2 吸附无机化合物

插入高岭石层间域的常用无机化合物是金属卤化物。Weiss 等

（1966 年）首先指出，使用引导剂，碱金属氯化物可以插入高岭石层间。Miller 和 Oulton（1972 年）注意到在准备红外光谱片时将高岭石与 KBr 一起研磨，引起极大的结构变化，即 KBr 进入了高岭石层间。最近的研究表明，无需任何引导剂，NaCl 可以直接插入高岭石层间。

Thompson 等（1992 年）将一个结晶很好的高岭石与饱和 NaCl 水溶液反应得到 0.95nm 和 1.25nm 的高岭石-NaCl 层间物。0.95nm 和 1.25nm 分别代表层间有单层和双层 NaCl。由于高岭石层间域的不对称性，$Na^+$ 离子层靠近四面体片，而 $Cl^-$ 离子靠近八面体片。该层间物的八面体片在 500～600℃发生脱羟基，为了保持电荷平衡，造成层间 $Na^+$ 多于 $Cl^-$，但层状结构可保存直到 800℃。水洗后层间多余的 NaCl 移出，这时层间只剩下单层 $Na^+$ 离子。在 900℃转变为结晶很好的架状铝硅酸盐 $NaAlSiO_4$（三斜霞石，low-carnegieite），这个温度比其热力学稳定温度要低 350℃。

其他碱金属卤化物也可插入高岭石层间。Thompson 等（1993 年）通过先干磨高岭石与 MCl（M＝Li，Na，K，Rb，Cs）混合物，然后水热处理混合物，可以提高层间物产率。获得最多层间物的条件是混合物中高岭石：盐＝1：15，研磨时间为 15min。而且发现层间物产率与碱金属卤化物的熔点负相关，也就是低熔点的碱金属卤化物更容易进入高岭石层间。层间物的层间距大小与碱金属离子半径成正相关。

### 7.2.3 吸附有机化合物

能够插入高岭石层间的有机化合物包括有机盐、脂肪酸和极性有机分子。不同的有机化合物进入高岭石层间的容易程度不同，有的需要用引导剂进行前处理，有的可以直接插入高岭石层间。不同有机化合物在高岭石层间的排列方式也不相同。

脂肪酸盐一般不能直接插入高岭石层间。Sidheswaran 等（1990 年）研究了短链和长链脂肪酸钾盐和钠盐插入高岭石层间的机制。除了醋酸钾外，要使其他脂肪酸盐能插入高岭石层间，必须

使用引导剂。因此用引导剂打断层间氢键是大多数脂肪酸盐插入反应的前提条件。相反，蒙脱石在水介质中很轻易被脂肪酸盐插入，可交换阳离子水化撑开了蒙脱石层间使插入过程完成。脂肪酸盐插入高岭石层间后，高岭石 $d_{001}$ 从 0.7nm 膨胀至 1.1nm，膨胀与烷基链长度无关，说明有机分子在高岭石层间的取向是近于平卧的。当这些有机物插入高岭石后，它们的热分解温度比未插入时降低 50～70℃，表明高岭石内表面羟基-OH 与脂肪酸盐形成氢键。

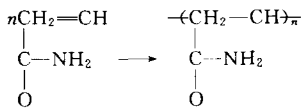
小的高极性分子如肼（$NH_2 \cdot NH_2$）、DMSO、NMF 等可以直接插入高岭石层间。它们进入高岭石层间后对内表面—OH 之间形成氢键。Johnston 和 Stone（1990 年）研究了肼插入高岭石层间后对高岭石羟基—OH 振动频率的影响。高岭石有两类—OH：一类—OH 位于硅酸盐四面体与铝八面体之间，称作内部—OH，它与层间物质不直接接触；另一类—OH 位于层间表面上，称作内表面羟基—OH。研究结果显示，肼的插入对内部—OH 的振动频率没有影响，而强烈影响内表面—OH 的振动频率，使其移向低频。表明内表面—OH 与肼间形成中等强度的氢键。

Uwins 等（1993 年）研究了高岭石-NMF（*N*-甲酰胺）层间物的制备和性质。本来 NMF 可以直接插入高岭石层间，但本文认为 NMF 插入前先用肼处理可以得到更高的层间物产率。高岭石-NMF 层间物的层间距为 1.08nm，比高岭石原矿 0.71nm 要大。本文着重研究了高岭石-NMF 层间物产率与高岭石粒径之间的关系。结果表明高岭石颗粒越大，层间物产率越高。高岭石结晶度对层间物产率也有一定影响，结晶度高的高岭石产率相对要高。但结晶度对产率的影响不如粒径大。

有机化合物在高岭石层间的取向除了与有机化合物种类有关外，环境温度也是一个影响因素。HayasHis（1997 年）利用 $^{13}C$ MAS NMR 和 $^{2}H$ NMR 研究了高岭石-DMSO（二甲亚砜）层间物中 DMSO 的取向，发现 DMSO 的取向与温度有关。在温度低于 300K 时 DMSO 采取 A 型取向，即一个甲基指向硅氧四面体片的六方孔中，另一甲基近于平行层面。DMSO 采用这种取向与高岭

石层间域不对称相关，带电的 O 朝向八面体片的—OH，与之组成氢键，有机基团（甲基）朝向具疏水性的硅氧四面体片。在温度大于 300K 后，一部分指向六方孔的甲基脱离四面体片，造成两个甲基都处在层间域中间平行于层面的平面上，即采取 B 型取向。

高岭石层间域可以发生有机聚合反应。Sugahara 等（1990 年）提供了丙烯酰胺在高岭石层间聚合的例子。丙烯酰胺含有酰胺和乙烯基，能够按下列方式聚合：



由于丙烯酰胺不能直接插入高岭石层间，故首先制成高岭石-NMF 层间物，然后用丙烯酰胺去置换层间的 NMF，最后通过加热处理使丙烯酰胺在层间聚合为聚丙烯酰胺（polyacrylamide）。整个反应过程产物的 $d_{001}$ 值变化情况如下：

高岭石原矿（0.72nm）→高岭石-NMF（1.08nm）→高岭石-丙烯酰胺（1.13nm）→高岭石-聚丙烯酰胺（1.14nm）。

虽然聚合反应前后的 $d_{001}$ 值变化不大，但 IR 和 $^{13}$C CP/MAS-NMR（交叉极化魔角旋转核磁共振）研究表明 C═C 键消失。而且热处理后的产物用水洗涤其 $d_{001}$ 值不变，相反未热处理的样品同样用水洗则层间发生塌陷。

## 7.3　2∶1 型黏土矿物的层间域

蒙皂石是典型的 2∶1 型黏土矿物，是土壤中比表面积大、分布很广的一种黏土矿物，也是土壤中主要的活性组分之一。蒙皂石的层间域除了具有一般黏土矿物层间域的层间交换、层间吸附、层间催化、层间聚合等性质之外，还具有层间柱撑的特性。

“柱撑”（pillared）是 20 世纪 70 年代以来发展起来的提高具有层状结构物质的层间距、稳定性、比表面积及表面酸性、催化性

能等的工艺技术，是一种特殊的活化方式。柱撑黏土是由柱化剂（或交联剂）在蒙脱石层间呈“柱”状支撑接触的新型类沸石层柱状催化剂，具有大孔径，大比表面积，微孔量高，耐热性好，表面酸性强等特点，在一些重油、渣油等大分子的催化裂化上有独特的作用。柱化剂（或交联剂）可以是：(a) 烷基季铵离子；(b) 双环胺阳离子；(c) 金属螯合物；(d) 多核羟基金属阳离子。多核金属阳离子是最理想的柱化剂，最主要是羟基铝。此外，还有羟基锆阳离子、羟基铬阳离子、羟基硅阳离子和羟基铌钽阳离子等。1979年，Barrault 首次合成 Al-Cr 复合柱撑黏土。以后，人们又先后合成了羟基 Al-Cr、羟基 Al-Zr、羟基 Al-Si、羟基 Al-Mg、羟基 Al-M（M＝过渡金属）、羟基 Al-$UO_2^{2+}$、羟基 Al-Ga 和羟基 Al-Fe 等多种复合柱撑黏土。

不难看出，所有的多核金属阳离子柱化剂都是以羟基铝离子（Keggin 离子）为基础的，因而 Keggin 离子的制备是成功制备柱撑黏土的关键所在。

### 7.3.1 柱撑蒙脱石的制备

$AlCl_3$ 水溶液在不同的碱度条件下能水解产生多种复杂的聚合阳离子。J. W. Akitt 等对 $AlCl_3$ 水溶液在不同的碱性条件下水解产物的 $^{27}Al$核磁共振谱的研究表明，在弱碱性条件下，$AlCl_3$ 水溶液水解产物包含 $[Al(OH_2)_6]^{3+}$、$[Al(OH)]^{2+}$、$[(H_2O)_4Al(OH)_2Al(OH_2)_4]^{4+}$、$[Al_{10}(OH)_{22}]^{8+}$、$[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$（即 Keggin 离子）、$[Al_{24}(OH)_{60}]^{12+}$ 等多种阳离子。随着 $OH^-/Al^{3+}$ 摩尔比的不同，各种阳离子在水溶液中的量也不同。在 $OH^-/Al^{3+}$ 摩尔比为 2.4 时，水溶液中主要是 $Al_{13}$ Keggin 离子。因此为了获得尽量多且性质稳定的 $Al_{13}$ Keggin 离子，应将水溶液的 $OH^-/Al^{3+}$ 摩尔比控制在 2.4 左右。

柱撑过程实际上是一种离子交换过程。柱撑溶液在与蒙脱石反应之前需要在 60～70℃下陈化 2d。黏土矿物与柱撑溶液进行离子交换完成后，先用蒸馏水洗涤数次，然后烘干。

Keggin 离子的结构比较复杂，它由 12 个 Al—O 八面体共棱围绕一个四配位的 Al 离子构成。其中每三个八面体共棱连接，它们

有一个公共点，该公共点即为中心的［$AlO_4$］四面体角顶上的氧原子。这些八面体再相互共棱连接成六元环。柱撑蒙脱石加热到350℃时，Keggin 离子分解，在蒙脱石层间形成 $Al_2O_3$ 柱，使柱撑蒙脱石的 $d_{001}$ 值稳定在 1.8nm。Keggin 离子受热分解的反应式为：

$$2[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+} \rightarrow 13Al_2O_3\text{“柱”} + 14H^+ + 41H_2O$$

焙烧后，Keggin 离子变为 $Al_2O_3$ 氧化物柱体，其热稳定性大大提高。此外，焙烧放出的 $H^+$ 是柱撑黏土具有 Brφnsted 酸性和催化性能的一个原因。

### 7.3.2 柱撑蒙脱石的基本特征

不同基质黏土与插层剂的组合以及不同的制备方法，可形成不同物化性能的柱撑黏土，满足不同应用领域对其性能的要求，如孔的大小和分布、热稳定性、化学活性等。

孔径分布：柱撑蒙脱石具有比表面积大、孔径可调控和分布均匀等特性，从而可满足择形吸附和分离的需要。Al-柱撑黏土的比表面积一般在 200～300$m^2$/g，而（La，Al）-柱撑黏土的比表面积高达 300～500$m^2$/g，比天然蒙脱石的比表面积（50～80$m^2$/g）要大很多。

热稳定性：是指柱撑蒙脱石的孔结构在高温水汽环境中的稳定性。一般认为，影响柱撑黏土热稳定性的因素，有黏土矿物本身的结构，层面与柱体的相互作用以及层间域内柱体的支撑密度和均匀性。采用多种元素的离子插层剂，可较好地改善柱撑黏土的热稳定性，如 $ZrO_2$-$Al_2O_3$、$SiO_2$-$Al_2O_3$、LaO-$Al_2O_3$、GaO-$Al_2O_3$ 等形成的柱撑黏土的热稳定性，明显好于 Al-柱撑黏土。比如（Ce，Al）-柱撑黏土即使在 760℃下水热处理 5h，仍然保持高的裂解活性。当它与 USY 沸石混合使用时，活性比预期的更高。

化学活性：是指柱撑蒙脱石对有机分子所具有的吸附活性以及 Lewis 酸和 Brφnsted 酸的催化活性。在石化工业中，一些重要的反应，如裂解、异构化、烷基化、聚合、水合、水解等，与催化剂的酸碱性质有密切的关系。

### 7.3.3 柱撑蒙脱石的应用

#### 7.3.3.1 催化剂

柱撑蒙脱石作为新型分子筛催化材料，应用于催化裂解、烯烃齐聚、芳烃烷基化和歧化等。与传统分子筛相比，其孔径（0.4～1.8nm）大，表面酸性和孔结构可调控，在大分子吸附和转化中显示出独特的催化性能。Al-柱撑黏土和Zr-柱撑黏土对重油裂解的催化性能，优于传统的催化剂。含铈、镧的Cr-柱撑黏土，则是重油裂解的理想催化剂。含铂的Si-柱撑黏土，对碳氢化合物的加氢异构化有很强的催化活性，可作石油催化重整催化剂。此外，柱撑黏土在乙醇酯化、甲醇催化转化、丙烯低聚、环己烷脱氢等反应中的催化性能，具有很高的选择性催化活性，是这些有机反应的理想催化剂。柱撑黏土分子筛，是继沸石分子筛和磷酸盐分子筛后，在催化工业中获得广泛应用的理想催化剂。

#### 7.3.3.2 吸附剂

黏土矿物经柱撑后，比表面积大大提高，增强了对有机物的吸附性能。Zielke等（1988年）使用聚合羟基铝阳离子和聚合羟基铬阳离子制成的柱撑黏土，去除一氯苯酚、三氯苯酚和五氯苯酚。Srinivasan等（1990年）使用聚合羟基铝阳离子柱撑蒙脱石，去除农药八氯二苯并吲哚，效果超过活性炭，同时用溶剂法再生了吸附剂。因此，柱撑黏土有可能成为理想的污水处理剂。

#### 7.3.3.3 择形分子筛

Yang等（1991年）首次报道了柱撑黏土在气体动力分离（即基于气体在柱撑黏土上的停留时间不同）中的应用。他们指出，柱撑黏土中孔的大小不是取决于层间距，而是受柱体间距的控制，且可通过控制离子交换过程中柱体密度来调整柱体间距。离子交换过程中，较高的pH值、较低的聚合体浓度和竞争阳离子的引入，均能降低柱体密度。他们用柱撑黏土作为动力分离吸附剂，应用于空气及二甲苯同分异构体的分离。Baksh等人测定了$O_2$、$N_2$、$CH_4$、$SO_2$、NO在五种柱撑黏土（Zr-、Al-、Cr-、Fe-、Ti-）中的吸附等温线，结果表明，$CH_4/N_2$在Al-柱撑黏土上达到吸附平衡时的

选择性（>5.0），超过了任何已知的吸附剂。另外，$SO_2/CO_2$ 在这些柱撑黏土上的平衡吸附选择性也很高。

### 7.3.4 柱撑蒙脱石对环境污染物的吸附

柱撑蒙脱石具有很高的比表面积及热稳定性，其 Lewis 酸性较高。同时，由于柱撑蒙脱石独特的极性、孔径分布和高比表面积，因而是一种潜在的吸附环境污染物的物质。在土壤和地下水中，人为因素的有机-无机化学物质日益造成了严重的环境污染问题。由于黏土矿物对土壤中有机分子的滞留、输送和化学转变具有重要的作用，所以目前人们对黏土-有机物反应试验以及采用黏土做吸附剂和催化剂处理被污染的废水十分感兴趣。Zielke R C 等（1988 年）研究了柱状、薄层状和羟基-间层状蒙皂石对氯苯酚的吸附；Srinivasan K R 等（1990 年）用有机-无机黏土吸附工业废水中的苯并芘及多氯苯酚；Michot L J 等（1991 年）用表面活性剂改性的黏土矿物处理含多氯苯酚的污水；吴平霄等（1999 年）用柱撑蒙脱石吸附污水中的苯酚。

#### 7.3.4.1 有机柱撑蒙脱石的制备

有机改性柱撑蒙脱石的制备方法有两种：一是先制备成羟基铝柱撑蒙脱石，然后用柱撑蒙脱石吸附某种表面活性剂（如溴化十六烷基吡啶 CPC）；二是在制备 Keggin 离子柱化溶液时就将表面活性剂加入到其中，焙烧得到的柱撑黏土再吸附表面活性剂。

有机柱撑黏土中有机物的表面取向不同于有机黏土矿物中有机物的取向。Srinivasan 和 Fogler（1990 年）的研究表明，CPC-Al-蒙脱石中 CPC 的憎水有机基团紧靠黏土表面，带电亲水基团远离黏土表面。而 CPC-蒙脱石中 CPC 的取向则完全相反，其带电亲水基团紧靠黏土表面，憎水有机基团远离黏土表面。这两种不同的取向导致其在水中的分散性能不同，最终影响到它们对有机污染物的吸附能力。

#### 7.3.4.2 有机改性柱撑蒙脱石的吸附机理

有机改性柱撑蒙脱石的一个重要特点是在黏土矿物层间的阳离子交换位上的聚合金属阳离子是不可交换的，因此吸附的表面活性

剂离子没有置换聚合金属阳离子，而是吸附在蒙脱石层间域的金属阳离子柱上。

天然蒙脱石具有较好的吸附性能，但直接用于工业废水处理，其效果往往不好。这是由于天然蒙脱石比表面积较小，且为亲水性物质，经高温处理其吸附性会消失，故无法循环利用。而柱撑蒙脱石对苯酚具有较强的吸附作用，具有这种吸附作用不仅依赖于柱撑蒙脱石的比表面积，而且还依赖于柱撑蒙脱石吸附剂的孔结构和表面组分。柱撑蒙脱石对苯酚的吸附作用，与蒙脱石层间的 $Al_2O_3$ 柱对苯酚的吸附有关。而采用金属氧化物改性黏土，可以经受高温灼烧及氧化作用，因此，采用柱撑金属氧化物黏土除去废水和土壤中的有机污染物是一个行之有效的办法。

吴平霄等（1999 年）用柱撑蒙脱石吸附污水中的苯酚。柱撑蒙脱石制备完成以后，经 350℃灼烧处理，其层间的 Keggin 离子便会分解并与蒙脱石层面之间发生化学键合，在蒙脱石层间形成 $Al_2O_3$ 柱；然后用溴化十六烷基吡啶与柱撑蒙脱石反应，因柱撑蒙脱石含有较强的表面酸性，故溴化十六烷基吡啶便吸附在柱撑蒙脱石的 $Al_2O_3$ 柱和层面上；再将有机改性后的柱撑蒙脱石与苯酚溶液反应，苯酚便被吸附在柱撑蒙脱石的层柱之间，有机改性后的柱撑蒙脱石虽然表面积比未改性的柱化黏土小，但由于其吸附的溴化十六烷基吡啶有很强的亲苯酚性，故有机改性后的柱撑蒙脱石吸附苯酚的能力很强，吸附苯酚后的有机柱化黏土很难脱附；因此只有将吸附产物于 500℃灼烧，灼烧后吸附的有机物氧化，生成 $CO_2$ 和 $H_2O$ 及极少量的 HBr，而柱化黏土用少量的 $Na_2CO_3$ 处理后，再与溴化十六烷基吡啶反应制成有机柱化黏土而可循环使用。

Srinivasan 和 Fogler（1990 年）对比了有机蒙脱石（CPC-蒙脱石）、有机黏土柱撑、活性炭三者对部分有机污染物的吸附能力，有机蒙脱石、有机柱撑黏土、活性炭的吸附能力对比见表 7.1。表中的分配系数是平衡时有机污染物在黏土表面的浓度（μg/kg）与在溶液中浓度（μg/L）之比。分配系数越大，表示对有机污染物的吸附能力越大。

**表 7.1　有机蒙脱石、有机柱撑黏土、活性炭的吸附能力对比**

| 有机污染物 | 分配系数/($\times10^{-3}$L/kg) | | |
|---|---|---|---|
| | CPC-蒙脱石 | CPC-Al-蒙脱石 | 活性炭 |
| OCDD | 105.0 | 100.0 | 105.0 |
| HCB | 118.0 | 87.0 | 86.0 |
| TeCB | 124.0 | 125.0 | 168.0 |
| TCB | 33.0 | 35.0 | 65.0 |
| PCP | 16.0 | 155.0 | 210.0 |
| $B_{(a)}P$ | 35.0 | 95.8 | 38.6 |

注：OCDD-八氯二噁英；HCB-六氯二苯；TeCB-四氯二苯；TCB-三氯二苯；PCP-五氯苯；$B_{(a)}P$-苯并吡喃酮。

从表 7.1 可以看出，有机蒙脱石在处理大多数有机污染物也是有效的，但吸附 PCP 量明显低于有机柱撑黏土。有机柱撑黏土与活性炭相比，吸附 TCB 比活性炭稍差，而吸附 $B_{(a)}P$ 大大好于活性炭。从总体上讲有机柱撑黏土与活性炭的效果相当，考虑到成本效益原则，则无机-有机黏土优于活性炭。

早期的研究表明，从水体中吸附非离子毒性有机分子与所用的吸附剂的总有机碳含量有关。但是环境科学的这条中心定理存在着许多例外情况。进一步研究表明，在决定含有机碳的吸附剂有效性时被吸附的有机碳的表面取向与含量一样重要。为什么 CPC-蒙脱石含有机碳（19.2%质量）比 CPC-Al-蒙脱石（11%质量）高，但吸附反而不如 CPC-Al-蒙脱石有效呢？原因就在于表面活性剂在黏土表面的取向问题。CPC-蒙脱石中 CPC 的有机基团增强了有机蒙脱石的絮凝作用。随着絮凝作用的进行，大的絮凝体形成，其内部为有机基团，外部为亲水表面。这个过程降低了有效的有机碳含量。而未絮凝的有机蒙脱石表面与水之间大的接触角也阻碍了水进入颗粒间的空隙。相反，CPC-Al-蒙脱石的带电亲水基团远离黏土矿物表面，它的静电壳防止絮凝的发生。另外，外面带电亲水基团降低了表面与水的接触角。这两个效应使得 CPC-Al-蒙脱石比 CPC-蒙脱石的吸附能力更强。

Michot 和 Pinnavaia（1991 年）通过在合成 Al-柱撑蒙脱石过

程中引入非离子型表面活性剂 $C_{12\sim14}H_{25\sim29}OCH_2(H_2O)_5H$（商品名 Tergitol 15S-5）。研究发现表面活性剂的存在提高了从水中吸附3-氯苯酚的能力。在 500℃焙烧后，这个黏土变为通常的 Al-柱撑黏土。通过重新吸附新鲜的表面活性剂可将焙烧产物重新作为吸附剂使用。

Montarges 等（1995 年）制备的无机-有机黏土的有机部分是聚环氧乙烯（PEO），分子式为 $(CH_2—CH_2—O)_n$。金属部分是 Keggin 聚合离子。结果显示，PEO 的加入改善了 Keggin 离子的水解稳定性，而且经 500℃焙烧后，插入 PEO 比没有插入 PEO 的 Al-柱撑黏土有更高的比表面积。由于 PEO 对金属离子的强烈亲和性，因此可以用来设计基于黏土的可回收的吸附剂。

蛭石也是典型的 2∶1 型黏土矿物，由于它们的层电荷与蒙皂石不同，所以它们的层间域性质有很大不同。蛭石一般比蒙皂石具有更大的层电荷密度。蛭石与蒙皂石的层间域性质差别具体表现在以下几个方面。

① 层间阳离子交换反应的难易程度不一样。蒙皂石的交换反应时间一般在几分钟到几十分钟就可达到平衡，而蛭石经常需要几小时甚至几天、几十天才能达到平衡。

② 钠-蒙皂石层间一般为一层水分子，而钠-蛭石层间则为两层水分子。钾-蒙皂石层间一般都有层间水存在，而钾-蛭石层间一般无任何层间水。

③ 蒙皂石层间可以插入多核金属离子如 Keggin 离子，形成柱撑蒙皂石，而蛭石层间不能插入这类离子。Hsu（1992 年）实验表明，蛭石与含 Keggin 离子的溶液反应时，Keggin 离子先解体为 $Al^{3+}$ 单离子，以 $Al^{3+}$ 单离子形式才能进入蛭石层间。

④ 有机烷基链在层间排列方式不同。长链烷基铵离子进入层状矿物层间的排列方式有四种：平卧的单层、双层、准三层和倾斜立式。对于相对低层电荷数的蒙脱石来说，一般采取前三种排列方式。对于层电荷数相对高的蛭石来讲，一般采取倾斜立式，并且倾斜角度与蛭石层电荷数有关。层电荷数越大，倾斜角度越大。因此

就可以利用长链烷基铵离子的倾斜角度来测定层电荷数。

## 7.4 结语

虽然黏土矿物的种类繁多，但多数黏土矿物的层间域是呈惰性的，其反应性较弱，如蛇纹石、叶蜡石、滑石、云母、绿泥石等。相对而言，高岭石、蒙皂石、蛭石等矿物的层间域活性较大。黏土矿物层间域是一个特殊的化学反应场所，通过层间交换、层间吸附、层间催化、层间聚合、层间柱撑等物理化学方法，把其他离子或化合物引入蒙脱石层间域，改变其层间域的电荷、介质、层间距，破坏黏土矿物层电荷分布平衡，使其结构与性质发生相应的变化，从而用来开发新的环保材料。

黏土矿物层间域对水体中有毒重金属元素和有机污染物较好的吸附能力，是这些有害物质良好的停留场所。因此对黏土矿物（主要是蒙脱石、蛭石、高岭石）层间域的研究可以更好地了解这些有害物质在环境中迁移、沉淀和解体等，对更好地控制环境污染提供理论依据。

# 下　篇

# 黏土矿物材料对污染环境的修复

# 8 有机黏土矿物材料对污染地下水及土壤的修复

2∶1型黏土矿物中常见的阳离子有钠、钾、钙、镁离子等。它们存在于层间，对黏土矿物的层状结构和表面性质有很大的影响。当黏土矿物处于干燥状态时，这些阳离子大多处于脱水状态，使矿物表面暴露出来从而可以吸附中性有机污染物。相反，当黏土矿物处于湿润状态时，特别是在水溶液中，由于阳离子的强烈水合作用，矿物表面覆盖有一层水膜并具有强烈的亲水性，不能有效地吸附中性有机污染物。通过阳离子交换反应，把黏土矿物中原有的无机阳离子交换成有机阳离子，由于有机阳离子的水合作用很微弱，生成的有机黏土矿物具有疏水性，同时又增加了黏土矿物的有机质含量，可大大增加黏土矿物从水中去除疏水性有机污染物的能力。由于有机阳离子之间存在的疏水作用和强烈的范德华力，黏土层间的无机阳离子很容易被有机阳离子取代而生成有机黏土矿物。用季铵盐阳离子表面活性剂改性黏土矿物和土壤后，从水中去除有机污染物的能力至少比用天然黏土矿物或土壤高几十至几百倍，有效地降低有机污染物在环境中的迁移。有机黏土矿物价廉易得，是简单、有效、经济的新型吸附剂。利用其吸附性能，可用作废物填埋的防渗添加材料、油库的有机黏土矿物防渗墙等，更为有效地阻止有机污染物的迁移，亦可用于工业废水中有机污染物的去除等。黏土矿物是土壤的主要成分之一，向底层土壤或蓄水层注入阳离子表面活性剂溶液，可在现场形成一吸附区，截住或固定由上游流下的地下水中的有机污染物，配合化学或生物降解手段，可提供一种崭新的“现场”综合修复技术，永久地去除地下水中的有机污染

物。这种方法利用天然存在的大量黏土矿物，经济有效又不产生二次污染。由于有机黏土矿物价廉易得，因此，可广泛用来作为废物填埋的防渗添加材料、油库的有机黏土矿物防渗墙等，有效地阻止有机污染物的迁移，或者用于工业废水中有机污染物的处理等。

## 8.1 有机黏土矿物材料的基本特征

### 8.1.1 有机黏土矿物的制备

有机阳离子与黏土矿物中的无机阳离子之间可以进行离子交换反应，表示为：

$$vAX_u + uOC^{v+} \Leftrightarrow uOCX_v + vA^{u+}$$

式中，$A^{u+}$ 为黏土矿物中可交换的无机阳离子；$u$ 为无机阳离子的价态；$OC^{v+}$ 为有机阳离子；$v$ 为有机阳离子的价态；X 为黏土矿物中进行离子交换的位置。这种交换反应一般是将与黏土矿物阳离子交换容量相当的有机阳离子加入到黏土悬浮液中，搅拌 4～5h，用蒸馏水洗涤数次后，即制成有机黏土矿物。图 8.1 为 $HDTMA^+$ 交换蒙脱石层间 $Ca^{2+}$ 示意图。由图看出，离子交换后的黏土矿物不仅层间距离增大了，而且表面由亲水性变成亲油性。

通常有机阳离子与蒙脱石的离子交换反应在水溶液中进行。但近来报道了一些更快、更干净和更廉价的方法，比如有机物和黏土的机械研磨。del Hoyo 等（1996 年）报道了先将有机物加热熔化，再插入蒙脱石的方法。

研究表明，黏土矿物对有机物的吸附有离子交换吸附和疏水键吸附两种。当加入的 HDTMA 量小于或者等于黏土矿物的阳离子交换容量时，黏土矿物中的无机阳离子和 HDTMA 的离子交换基本上是计量反应，所有的 HDTMA 基本上都通过离子交换吸附在土壤中。即使在高离子强度的盐溶液中，也很难置换出 HDTMA。而当加入的 HDTMA 量大于黏土矿物的阳离子交换容量时，已存在于黏土矿物层间的有机物通过疏水键吸附溶液中的有机物。Xu

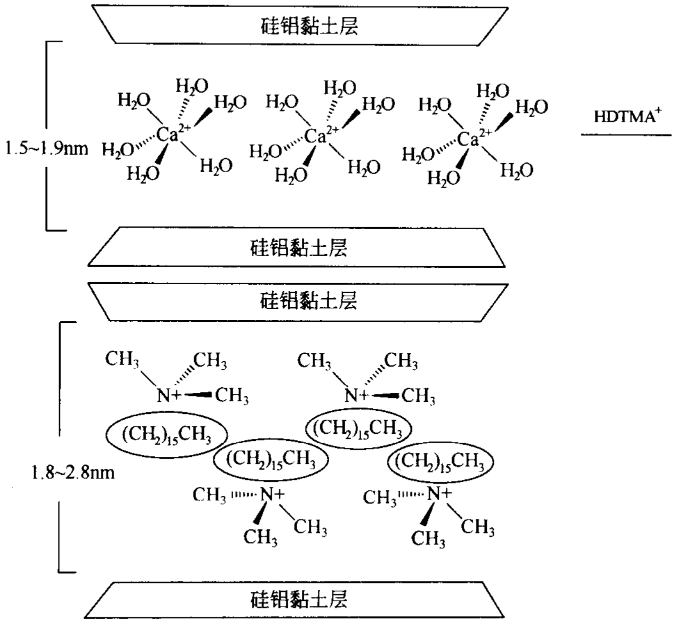



图 8.1 HDTMA⁺交换蒙脱石层间 $Ca^{2+}$ 示意图

和 Boyd（1994 年，1995 年）研究了以离子交换吸着和以疏水键吸着的有机黏土矿物的解吸。当 HDTMA 在蛭石的吸附量为 0.49CEC 时，用 5mmol/L $CaBr_2$ 溶液重复洗涤 13 次，所解吸的 HDTMA 低于 10%，从改性蒙脱石上解吸的 HDTMA 就更少，且离子强度对解吸呈负影响，表明通过离子交换所吸附的 HDTMA 在黏土层间的稳定性较好。当 HDTMA 在蛭石的吸附量为 1.95CEC 时，同样条件重复洗涤 8 次，所解吸的 HDTMA 为 29%，表明通过疏水键吸附的 HDTMA 在黏土层间的稳定性较差。因此，在实际制备有机黏土矿物时，它们对表面活性剂的吸附应限于离子交换，即加入的有机阳离子量不超过黏土矿物的 CEC，过多的表面活性剂反而会降低有机黏土矿物的稳定性。

制备有机黏土矿物的有机阳离子，一般是分子大小不等的季铵盐阳离子表面活性剂，常用 $[(CH_3)_3NR]^+$ 或 $[(CH_3)_2NR_2]^+$ 表

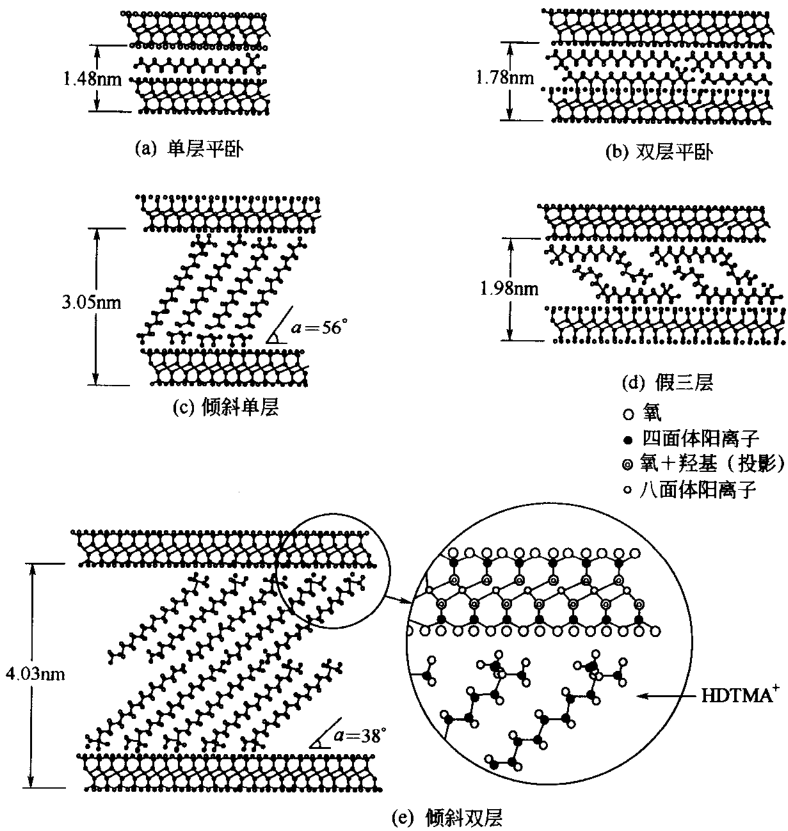



图 8.2 季铵盐阳离子在黏土矿物层间的排列方式

示，其中 R 代表烷基或芳基。这类有机阳离子含有不随 pH 值变化的永久正电荷，拥有链长不等的 R 基团，可用来制备具有不同表面特征的有机黏土矿物。况且，这类有机阳离子目前已大量生产并广泛用作洗涤剂、纤维软化剂、去静电剂、游泳池的添加剂等，因此价格便宜易得。

### 8.1.2 有机黏土矿物的基本特征

有机阳离子烷基链的长度和黏土矿物的层电荷大小，决定了有机阳离子在黏土矿物层间的排列方式。利用长链季铵盐有机阳离子

（如 HDTMA）制成的有机黏土矿物中，阳离子的 N 端被吸附在带负电荷的黏土表面，烷基链相互挤在一起形成一有机相。这一有机相的厚度取决于黏土矿物的层电荷及 R 基团的相对大小。进入层间的有机基团采取不同的定位排列方式使蒙脱石的层面间距发生变化，从原始样品的 1.2～1.5nm 可以增大到 2.0～4.0nm，经过有机柱撑后，有机物热失重率能够达到 30%甚至更高。而长链烷基铵阳离子（HDTMA、OTMA 等）在蒙脱石层间的排列比较复杂，有机相可以成单层平卧［图 8.2（a)］、双层平卧［图 8.2（b)］、倾斜单层［图 8.2（c)］、假三层［图 8.2（d)］和倾斜双层［图 8.2（e)］等排列方式。HDTMA 柱撑蒙脱石层间有机阳离子排列方式随柱撑液浓度变化而变化的规律，随着柱撑液浓度增大，排列方式有一定的演化方向：单层平卧→双层平卧→倾斜单层→假三层→倾斜双层。而且在高浓度条件下，还可以有一种以上的排列方式存在，这可能是层间电荷密度不同所致。例如 HDTMA 的烷基链可以平卧的单层（0.41nm)、双层（0.81nm)、准三层（1.21nm)、甚至倾斜立式等方式排列在黏土层间。图 8.2 显示出季铵盐阳离子在黏土矿物层间的排列方式。对于常见的低电荷密度的蒙脱石，有机相最多由两层烷基链组成，但高电荷密度的蒙脱石可形成准三层烷基链有机相。蛭石一般可以形成倾斜立式的烷基链有机相。

在短链季铵盐有机阳离子（如 TMA，TMPA，TEA 等）制成的有机黏土矿物中，有机阳离子孤立地吸附在黏土表面上，相互不接触。由于有机阳离子具有较低的水合作用，每一阳离子周围只被一二层的水分子所包围，硅氧表面不易形成水膜而暴露在外。实验证明这类有机黏土矿物有很高的比表面积。

### 8.1.3 土壤改性

天然土壤含有丰富的黏土矿物。利用这一特点将土壤或蓄水层改性，现场生成有机黏土矿物，能有效地将有机污染物固定在土壤和蓄水层的一定范围内，限制有机污染物在土壤中的渗漏和扩散，保护地下水资源。

有机阳离子 R 基团的结构、链的长度、黏土类型、溶液离子

浓度和天然可交换无机阳离子的性质均影响有机阳离子的交换作用。用 Ca 或 Na 预先饱和的土壤吸附 HDTMA 时，其吸附等温线被三个临界 HDTMA 平衡浓度划分为四个区［见图 8.3（a)］。当 $C_{HDTMA}<C_1$ 时为第一区，HDTMA 置换出等量的无机阳离子，与无机阳离子类型无关，吸附属于阳离子交换作用。吸附等温线的形状与黏土分散度有关。对 Na 饱和的土壤，钠离子存在强烈的水合作用，在水中分散度高，HDTMA 可进入所有交换位置并随机分布在黏土表面。随着内层 HDTMA 含量的增高，HDTMA 之间的横向相互作用由弱逐渐变强，吸附等温线呈非单调增加曲线。相反，对于 Ca 饱和的土壤，其水中分散度不高，且钙为二价离子，HDTMA 加入之前黏土层通过面-面聚集连接在一起形成颗粒，限制了 HDTMA 与 Ca 的交换作用，交换作用首先发生在颗粒边缘，并逐渐向内层推进，吸附等温线为直线。同时，由于 HDTMA 之间的范德瓦耳斯力的作用，离子交换作用促进黏土层的聚集，当

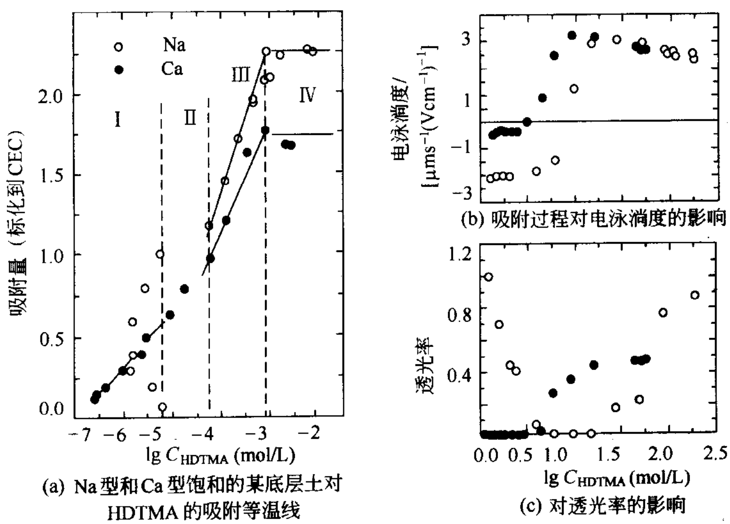



图 8.3 Na 型和 Ca 型饱和的某底层土对 HDTMA 的吸附等温线及吸附过程对电泳淌度、透光率的影响

HDTMA 加入量 0.5 CEC 左右时，大多数黏土层已聚集成颗粒，悬浮液的浊度近于零。当 $C_1 < C_{HDTMA} < C_2$ 时为第二区，HDTMA 的吸附继续增高，被吸的 HDTMA 除进行离子交换外，还借助于疏水键分布在土壤黏土外表面上，使黏土表面带正电荷。当 $C_2 < C_{HDTMA} < C_3$ 为第三区时，HDTMA 与土壤进行的离子交换量保持不变，但 HDTMA 的总吸附量呈线性增加。当 HDTMA 平衡浓度达到临界胶束浓度时，HDTMA 的吸附不再增加而达到平衡（第Ⅳ区）。在第Ⅲ、Ⅳ区中，黏土对 HDTMA 的吸附主要由疏水键决定，黏土或土壤表面带正电荷，絮凝沉降的有机黏土矿物又重新分散，悬浮液的浊度增大。

溶液中的阴离子可影响黏土矿物对有机阳离子的吸附作用。一般来说，二价阴离子比一价阴离子更有效地屏蔽电荷，有助于土壤和黏土对 HDTMA 的吸附。

有机黏土矿物或改性土壤的稳定性涉及到它们对有机污染物的去除能力及对环境的潜在影响。主要表现在以下两方面。

① 有机黏土矿物或改性土壤的稳定性。当 HDTMA 在一蛭石型底层土壤上的吸附量为 0.49CEC 时，用 5 mmol/L $CaBr_2$ 溶液重复洗涤该土壤 13 次，所解吸的 HDTMA 低于 10%，从改性蒙脱石上解吸的 HDTMA 则更少，且离子强度对解吸呈负影响，表明通过离子交换所吸附的 HDTMA 在黏土表面上的稳定性较好；当 HDTMA 在该底层土壤的吸附量为 1.95CEC 时，同样条件下重复洗涤 8 次，解吸 HDTMA 29%，表明通过疏水键吸附的 HDTMA 在黏土表面上的稳定性较差。因此在实际改性土壤或制备有机黏土矿物时，表面活性剂的吸附应控制在离子交换范围内，过多的表面活性剂会降低改性土壤或有机黏土矿物的稳定性。

② 有机黏土矿物或改性土壤中有机阳离子的降解。有机黏土矿物或改性土壤中的有机阳离子通常不被微生物降解，亦即生物学上是稳定的。在一定条件下，蒙脱石和蛭石内层的阳离子表面活性剂可以进行非生物降解，表面酸催化可使 C—N 键断裂，生成 $NH_4^+$ 和烃的衍生物。有机阳离子的降解速率受温度、湿度、pH

值和溶剂的影响。在室温和中性 pH 值条件下，吸附在黏土表面上的有机阳离子，5 个月大约降解 5%；高温、低湿度、低 pH 值和有机溶剂的存在可增加有机阳离子的降解速率。

## 8.2 有机黏土矿物对有机污染物的吸附

由于有机黏土矿物具有憎水亲油的性质，因此对水中的有机污染物具有良好的吸附性能。有机黏土矿物对非离子型有机污染物的吸附作用主要取决于有机阳离子的大小和黏土的阳离子交换容量。特别是有机阳离子的大小不同，其吸附有机污染物的机制就不同。下面分别讨论长链季铵盐阳离子（如 HDTMA）和短链季铵盐阳离子（如 TMA）制成的有机黏土矿物对有机污染物的吸附作用。

用长链季铵盐阳离子制成的有机黏土矿物中的烷基有机相具有疏水性质，水分子一般难于存在这类有机黏土矿物层间，而非离子型有机化合物却极易被烷基有机相所吸附，使这类有机黏土矿物成为极好的吸附剂。HDTMA 处理前后土壤对水溶液中苯、全氯乙烯和 1,2-二氯苯的吸附情况对比见图 8.4。从美国密歇根州 (Michigan) 采集的 Marlette 土经 HDTMA 处理后，水溶液中苯、全氯乙烯和 1,2-二氯苯的吸附能力增加了 100 倍左右。这项研究表

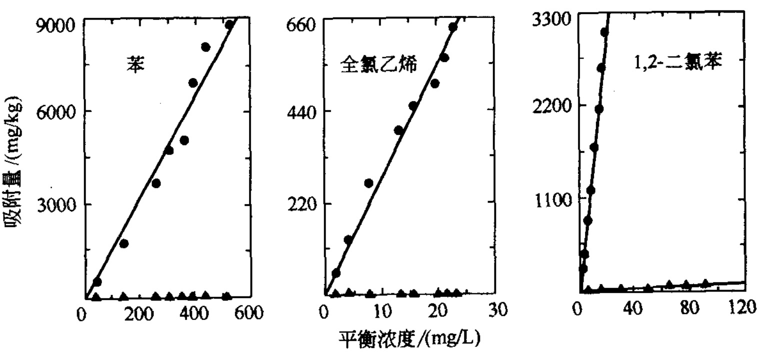



图 8.4　HDTMA 处理前后土壤对水溶液中苯、全氯乙烯和 1,2-二氯苯的吸附情况对比

▲—▲未处理；●—●处理土

明，经简单的离子交换，所生成的有机黏土矿物能极为有效地吸附非离子型有机污染物。

### 8.2.1 非离子型有机污染物的吸附

有机黏土矿物对非离子型有机污染物的吸附取决于有机阳离子的大小及黏土的阳离子交换容量。用长链季铵盐阳离子制成的有机黏土矿物中的烷基有机样具有疏水性质，水分子一般难于存在于这类有机黏土矿物的层间，而非离子型有机化合物则极易被烷基有机相吸附，使这类有机黏土矿物成为极好的吸附剂。由于分配理论成功地应用于天然土壤对水中有机污染物的吸附（即吸附等温线是直线，没有竞争性吸附等），人们把这类有机黏土矿物对水中有机物的吸附也看作是分配过程。最新研究表明，这类有机黏土矿物对脂肪族化合物的吸附等温线呈向上翘的形状，而对芳香族化合物的吸附等温线则呈双S形，土壤和HDTMA处理的蒙脱石对三氯乙烯和氯苯的吸附等温线见图8.5。进一步研究表明，脂肪族化合物通过分配而被这类有机黏土矿物吸附。但由于吸附量极高（比天然土壤高几十甚至成百倍），层间的有机相已不再是纯的烷基有机相，而是由原烷基有机相加上所吸附的脂肪族化合物组成，使其对脂肪族化合物的吸附能力进一步提高，导致吸附等温线呈向上翘的形状。在天然土壤中，由于吸附量很低，土壤有机质的吸附性质不因吸附而变，吸附等温线不向上翘而保持线性。另一方面，由于芳环中离域π键的存在，芳环与有机阳离子N端-黏土表面之间的偶极发生强烈作用，这种作用实际上产生了溶剂化效应。类似于水溶液中的阳离子水化而被水分子包围形成离子氛，有机阳离子的N端也吸附了许多芳香化合物分子。这种协同性的吸附等温线呈S形。同样，芳香化合物也通过分配被有机黏土矿物吸附。由于溶剂化效应的存在，溶剂化所产生的能量足以使黏土的层与层之间膨胀开来，促进了分配过程的进行，使有机黏土矿物对芳香化合物的分配吸附比对脂肪族化合物的分配吸附更高，故由分配造成的吸附等温线仍向上翘。由于溶剂化效应和分配同时对吸附有贡献，总吸附等温线是两种等温线的加和而呈双S形。

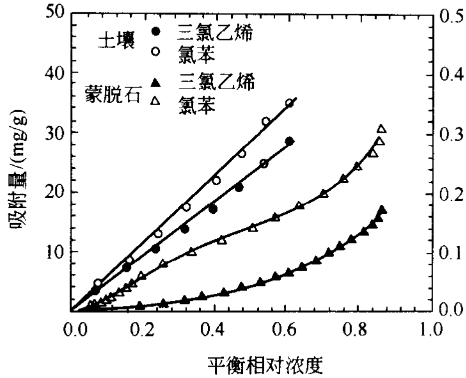



图 8.5　土壤（右坐标）和 HDTMA 处理的蒙脱石（左坐标）对三氯乙烯和氯苯的吸附等温线

直线、上翘曲线和双 S 线

上述吸附机理的研究表明，把这类有机黏土矿物应用于含有多种有机污染物的水处理不会因产生竞争效应而降低吸附效率。实际上，脂肪族化合物吸附到有机黏土矿物上可以提高有机黏土矿物中有机相的吸附能力，从而提高有机黏土矿物对其他有机物的吸附；芳香族化合物吸附到有机黏土矿物上可以增加黏土层间距和提高黏土中有机相的吸附能力，从而提高黏土对其他有机物的吸附。总之，多种有机污染物的存在可产生协同效应，增大有机黏土矿物的吸附容量，使其去除有机污染物的能力优于活性炭。

用短链季铵盐阳离子制成的有机黏土矿物对水中有机污染物的吸附发生在硅氧表面上，可以较好地用 Langmuir 等温式来描述。但最近的研究表明，用 Langmuir 等温式来描述这类吸附仍产生较大的偏差，因 Langmuir 等温式没有考虑吸附剂表面的不均匀性。由于黏土表面电荷分布不均匀，有机阳离子在表面上的分布也不均匀。孔径大小分布的测定反映了这一点。TMPA-蒙脱石对苯和丙苯的吸附表明，由于苯分子相对较小，它们可吸附在大小不一的孔中，Langmuir 等温式不能准确地描述苯的吸附，而必须采用带有能量分布函数的等温式来描述。另一方面，由于丙苯的分子相对较

大，只能吸附在较大的孔中及平面上，Langmuir 等温式能很好地描述丙苯在 TMPA-蒙脱石上的吸附。

表面不均匀性对吸附的影响表明，这类有机黏土矿物对有机化合物的吸附取决于表面上所形成的孔径大小及被吸有机化合物分子的大小。孔径大小取决于黏土的表面电荷密度及有机阳离子的大小。对相同的有机阳离子，黏土的表面电荷密度越高，层间有机阳离子之间的距离越小，有机阳离子本身覆盖的表面也越大，有机黏土矿物的吸附能力就越低。高电荷密度及低电荷密度蒙脱石所制成的 TMA 有机黏土矿物对苯和甲苯的吸附证明了这一点。当黏土的电荷密度一定时，孔径的大小也取决于有机阳离子的大小。TEA-蒙脱石对苯的吸附远低于 TMA-蒙脱石对苯的吸附，因 TEA 中 3 个乙基覆盖于黏土的表面而 TMA 中只有 3 个甲基覆盖黏土的表面。TMPA-蒙脱石对苯的吸附高于 TMA-蒙脱石对苯的吸附，因 TMPA中倾斜着的苯环大于 TMA 中的甲基，造成 TMPA-蒙脱石的层间距大于 TMA-蒙脱石的层间距。由于 TMPA-蒙脱石的孔径大于 TMA-蒙脱石的孔径，在对苯、甲苯和对二甲苯的吸附中，随着被吸分子的增大，位阻效应使 TMA-蒙脱石的吸附能力逐渐降低，而 TMPA-蒙脱石对这些分子的吸附则不存在位阻效应。这一性质使 TMA-蒙脱石有可能用于环境污染物的分离。竞争性吸附可以降低这类有机黏土矿物的吸附能力。由于位阻效应的存在，TMA-蒙脱石对苯的吸附不受甲苯的影响，而对甲苯的吸附能力由于苯的存在而大大降低。类似于活性炭，这一性质可以限制这类有机黏土矿物的应用。但这类有机矿物的一大优点是可以有效地去除低浓度的环境污染物。

长链季铵盐阳离子（如 HDTMA）和短链季铵盐阳离子（如 TMA）制成的有机蒙脱石，对有机污染物的吸附机制不相同，其差别如表 8.1 所示。

### 8.2.2 对离子型污染物的吸附

鉴于有机黏土矿物表面的憎水性，或存在烷基有机相表面，除去水中的非离子型有机化合物的大部分研究集中于非离子型有机化

**表 8.1 不同链长的季铵盐阳离子制成的有机黏土矿物对有机污染物吸附机制的差别**

| 项　　目 | HDTMA-蒙脱石 | TMA-蒙脱石 |
| --- | --- | --- |
| 吸附机制 | 分配过程 | 表面吸附 |
| 等温线类型 | 直线型 | Langmuir 型 |
| 吸附位 | 有机物 | 硅氧面 |
| 层电荷对吸附的影响 | 层电荷密度高，有机物含量高，则吸附能力强 | 层电荷密度高，硅氧表面积小，则吸附能力弱 |
| 竞争性吸附 | 竞争性吸附提高了吸附能力 | 竞争性吸附降低了吸附能力 |
| 主要优点 | 可同时吸附多种有机污染物 | 可有效地去除低浓度有机污染物 |

合物的吸附。在适当情况下，有机黏土矿物也可吸附水溶液中的离子化合物。由于离子的电性质，它们在水中的溶解度很高，因而离子型污染在土壤中极易迁移并污染地下水。到目前为止，有机黏土矿物吸附离子的研究工作进行得还很少。

有机黏土矿物对离子的吸附取决于有机黏土矿物的性质、离子的性质及环境因素。在 HDTMA 过饱和的情况下，由于疏水键的形成，有机黏土矿物表面实际上带正电，通过静电吸引可吸附溶液中的阴离子。据报道，HDTMA-蒙脱石可去除五氯苯酚阴离子，而 HDTMA-沸石则可除去铬酸根、硒酸根和硫酸根离子。另外，大型有机离子的中性部分可与 HDTMA 生成水键而被有机黏土矿物吸附。此时，有机离子排列在液/固界面上，其带电一端指向溶液。由于带电一端相互之间的排斥作用，为保证吸附过程的进行，有机离子与 HDTMA 之间生成的疏水键必须强于有机离子之间的排斥作用。对烷基铵离子而言，八碳烷基链之间的范德华力（两者之间的接触面积约为 1.72nm$^2$）正好可以抵消铵离子之间的排斥作用。五氯苯酚与 HDTMA 之间生成的疏水键也大致能够抵消其离子之间的排斥力。上述吸附机理都涉及到水键的生成，因而有机黏土矿物对离子的吸附应用大大受到限制。

黏土表面存在着大量的 Si—OH，Al—OH 等基团。受 pH 值的影响，这些基团可以质子化或者解离。在通常的土壤 pH 值条件

下，一部分基团因质子化而带正电，可以吸附常见的阴离子污染物。与无机阳离子相比，HDTMA 更有效地中和黏土表面的永久性负电荷，可以更有效地降低阴离子污染物与黏土表面之间的排斥力而增加对阴离子污染物的吸附。

## 8.3 对有机污染环境的修复

### 8.3.1 土地填埋防渗材料添加剂

有机污染物在土壤中的渗透能力取决于土壤对污染物的吸附程度。垃圾填埋场的底部及四周通常铺有一层防渗材料，目的是将污染物的渗漏速度降低到最小。若在防渗材料中加入少量有机黏土矿物以增加防渗材料对有机污染的吸附能力，可进一步延缓污染物穿透防渗材料的速度。Na 型蒙脱石为常用的防渗材料，它的高度分散性可有效地阻止水的流动，污染物仅靠自身的分子扩散穿透 Na 型蒙脱石。若将有机黏土矿物和 Na 型蒙脱石混合使用，其中有机黏土矿物可吸附溶解的有机污染物，是一种更为有效的防渗材料。

已有研究表明，对水溶性较高的有机污染物，在相同的环境条件下，加入和不加入 TMPA 膨润土对 1,2,4-三氯苯在土地填埋防渗材料中的迁移具有极大的影响，1,2,4-三氯苯在不含或含有 0.1%TMPA-膨润土防渗材料中的迁移见图 8.6。在防渗材料中加

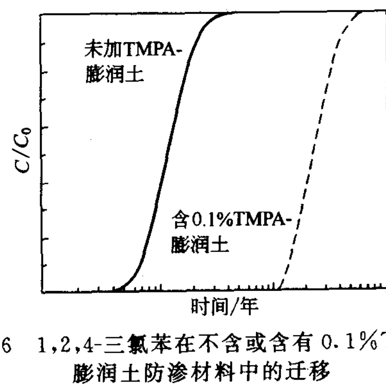



图 8.6　1,2,4-三氯苯在不含或含有 0.1%TMPA-膨润土防渗材料中的迁移

入 TMPA-膨润土仅 0.1%，1，2，4-三氯苯的迁移能力竟降低数十倍。Smith 和 Jaffe 曾模拟苯在含有各种有机膨润土的土地填埋防渗材料中的迁移情况。在相同的环境条件下，加入有机膨润土显著地延缓苯穿透防渗材料的速度。与未改性的天然膨润土相比，苯穿透防渗材料的时间从 4 年延长至大约 275 年。这样就可能在污染物穿透防渗材料之前，有足够的时间将其降解。

TMPA-蒙脱石能有效地吸附石油废水中的水溶性芳烃组分，有可能用作石油储备厂、地下原油输送管道等的防渗材料，以及用于石油污染水体的处理。

### 8.3.2 工业废水中有机污染物的去除

活性炭对有机污染物具有很高的吸附能力，常用于去除工业废水中的有机污染物。但活性炭的再生必须在氮气流中高温下进行，而且每再生一次，就损失大量的活性炭。大量应用活性炭处理工业废水并不十分可取。另外，强烈的竞争性吸附也限制了活性炭在水环境污染防治中的应用。

与活性炭相比，有机黏土矿物用来去除工业废水中的有机污染物，具有价廉、高吸附能力、资源丰富及可再生性等优点。由于其本身的絮凝性，有机黏土矿物可加工成粒状、片状及粉末状等。若用铝低聚物 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ 来交换钠型蒙脱石，该离子具有柱撑作用，将蒙脱石层状结构撑开，使改性的蒙脱石具有很大的表面积和孔隙度。经 500℃灼烧，$Al_{13}$ 与原蒙脱石中的 Si、Al 等结合在一起，形成非常稳固的多孔型结构。然后把中性表面活性剂 $[C_{12\sim14}H_{25\sim29}O(CH_2CH_2O)_5H$, Terginol$]$ 吸附到撑开后的蒙脱石中，大大提高了蒙脱石中有机碳的含量。实验证明，经上述方法改性的有机黏土矿物极为有效地吸附 4 种氯代苯酚。吸附氯代苯酚的蒙脱石，在 500℃的空气中灼烧再生，可完全除去氯代苯酚和表面活性剂。表面积及层间距的测定证实其结构没有任何改变。据此可把表面活性剂再次引入到蒙脱石中，继续吸附氯代苯酚。经过三四次重复使用和灼烧，发现吸附能力还略有增加。

### 8.3.3 污染地下水的现场修复

土壤和蓄水层物质中含有的黏土与注入到地下的季铵盐阳离子表面活性剂溶液发生离子交换反应，现场形成的有机黏土矿物可截住和固定有机污染物，防止下游地下水受到污染。结合生物降解和其他物理、化学手段，可永久地消除地下水污染。蓄水层现场改性吸附地下水有机污染物并结合微生物降解修复污染地下水环境见图8.7。由图看出，向蓄水层中注入HDTMA，可在现场形成有机污染物吸附区，适当设置这样的吸附区，可以截住由上游流下的污染带携带的有机污染物，将有机污染物固定在一定的吸附区域内。为了证实这种方法的可行性，Burris和Antworth利用一箱式模型，模型室（30cm×30cm×120cm）中装有低有机碳（0.02%）、低黏土（8%）的蓄水层土，模拟的地下水由水平方向从箱底流入。注入HDTMA溶液，在模型箱中形成吸附区。图8.8中的阴影部分即代表经HDTMA离子交换后形成的吸附区。从吸附区的前方注入含有萘的氚水，然后监测萘和氚水在吸附区前后的流动，发现萘的前锋被有效地固定在吸附区中，而氚水的流动没有受到阻碍。吸附区的形成不改变水流特征。

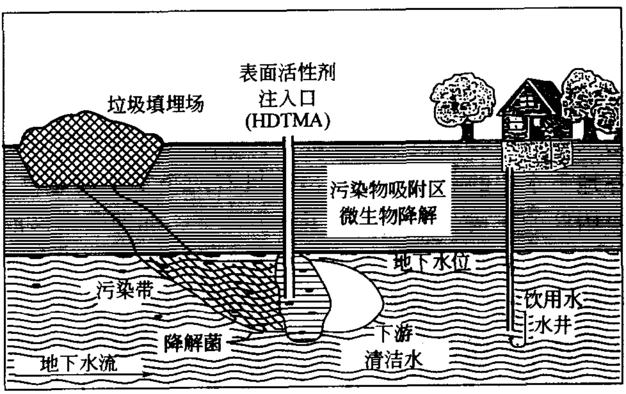
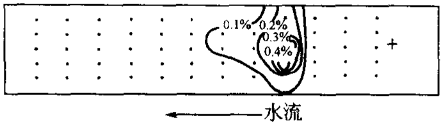
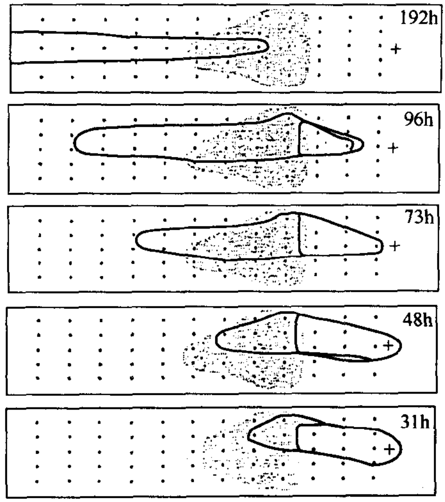



图 8.7 蓄水层现场改性吸附地下水有机污染物并结合微生物降解修复污染地下水环境

这项研究表明，通过季铵盐阳离子表面活性剂注入蓄水层中，




(a) 蓄水层经HDTMA处理后形成的吸附区，图中给出了有机碳含量等值线

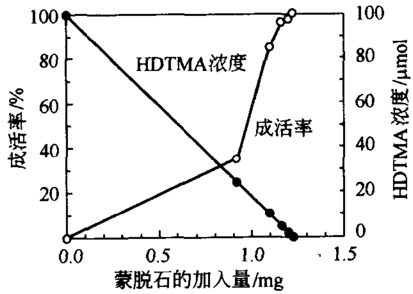



(b) 随时间的推移，氘水的流动不受影响，而萘则初被吸附在吸附区内

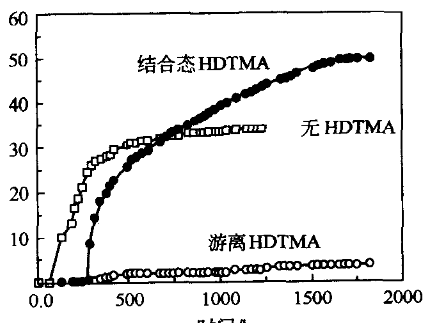
图 8.8 蓄水层经 HDTMA 处理后及随时间的推移形成的吸附区

可在现场形成有效的吸附区，控制有机污染物在地下水中的迁移。利用现场或引入的微生物，降解富集在吸附区内的有机污染物，可彻底消除地下水中的有机污染物。这里有两个重要问题需要考虑。首先，吸附区的形成是否改变地下水流特征，亦即吸附区的水力传导度是否改变。若吸附区的水力传导度降低，地下水流将绕过吸附区，携带的有机污染物亦将绕过而继续向下流动。相反，若吸附区的水力传导度不变或者增加，地下水流将继续流过吸附区而将携带的有机污染物固定在吸附区内。Burris 和 Antworth 的实验结果（即萘被固定在吸附区内）间接地证明了吸附区的水力传导度不会降低，土壤改性引起絮凝则说明水力传导度会增大。我们直接测定了土壤改性前后水力传导度的变化，证实了水力传导度的增大。其

次，季铵盐阳离子广泛用作杀菌剂，将其引入地下是否会杀死现场存在或引入的微生物群落，进而影响微生物降解过程的正常进行。蒙脱石加入量对2,4-D降解菌成活率的影响见图8.9（a），表明在HDTMA溶液中加入蒙脱石，随着加入量的增加，HDTMA浓度不断降低，2,4-D降解菌（P. Putida）的成活率不断增高，证明溶液中的HDTMA可杀死细菌，而一旦吸附到土壤上，则其毒性即可消除。HDTMA强烈吸附于土壤表面上，溶液中的残留浓度很低，不应对降解菌产生毒性。HDTMA的加与不加和加入方法对2,4-D降解菌矿化的影响见图8.9（b），图中比较了2,4-D降解菌在土壤中加与不加HDTMA的降解作用。首先将2,4-D降解菌（P. Putida）引入土壤，没有HDTMA时，2,4-D降解菌迅速降



(a) 蒙脱石加入量对2,4-D降解菌成活率的影响



(b) HDTMA的加与不加和加入方法对2,4-D降解菌矿化的影响

图8.9 蒙脱石加入量对2,4-D降解菌成活率的影响及HDTMA的加与不加和加入方法对2,4-D降解菌矿化的影响

解。若将HDTMA直接加入土壤中，HDTMA杀死降解菌，2,4-D降解菌不再降解。但若将HDTMA预先吸附到部分土壤上，再加入到原来的土壤中，则经过一短的时间差，2,4-D降解菌又迅速降解。

这些研究表明，蓄水层改性+有机污染物吸附于微生物降解是一项理论上可进行的污染地下水现场修复综合技术。这项技术目前正在积极研究中，受到广泛的关注。

目前有机黏土矿物在环境污染防治中有着广泛的应用。利用土壤和蓄水层物质中含有的黏土，在现场注入季铵盐阳离子表面活性剂使其形成有机黏土矿物，用来截住和固定有机污染物，防止地下水进一步污染，并配合生物降解和其他手段，永久地消除地下水污染。由图8.7所示，向蓄水层中注入季铵盐阳离子表面活性剂，使其在现场形成有机污染物的吸附区，可以显著增加蓄水层对地下水有机污染物的吸附能力。适当分布这样的吸附区，可以截住流动的有机污染物，将有机污染物固定在一定的吸附区域内。再利用现场的微生物，降解富集在吸附区的有机污染物，从而彻底消除地下水的有机污染。

在土地填埋防渗材料中加入少量有机黏土矿物，将增加防渗材料对有机污染物的吸附能力，明显延缓污染物穿透土地填埋防渗材料的速度。若将有机黏土矿物和传统的Na型蒙脱石混合使用，其中的有机黏土矿物可吸附溶解的有机污染物，而高度分散的Na型蒙脱石可以有效地阻止水的流动，是一种更为有效的防渗材料。

## 8.4 对农药污染的修复机理

由于现代农业的发展，各种有机杀虫剂和除草剂的大量使用，一方面提高了农作物的产量，减轻了人们的劳动，另一方面又不可避免地对环境造成污染。可喜的是，天然土壤（黏土矿物）表面对有机杀虫剂吸附、降解，使其失去毒性具有重要的贡献。蒙皂石矿物是土壤中比表面积大，分布很广的一种黏土矿物，因此对蒙皂石

矿物吸附有机杀虫剂的机制进行了大量的研究。一些研究表明吸附机制取决于表面电荷密度、层间阳离子性质和蒙脱石的水化状态。在大多数情况下，发现吸附有利于杀虫剂的降解（degradation），而这种降解程度主要与可交换阳离子的性质有关。农药在蒙脱石矿物中的吸附是农药的一个重要的环境化学行为，当农药分子被强烈吸附在蒙脱石矿物层间域时，其生物活性和微生物对它的降解性能都会减弱。因此对农药在蒙脱石矿物中吸附、脱附及反应研究具有重要意义，通过它可以了解农药在土壤环境中的存在状况、迁移转化规律，以及向大气挥发的趋势，为新农药的优选、降低农药的使用量和减少农药对环境和地下水的污染提供科学依据。

蒙脱石层间域是一个特殊的化学反应场所，它对土壤和水体中重金属元素和有机污染物（农药）有较好的吸附能力，是这些污染物良好的滞留场所。因此对蒙脱石层间域的研究可以更好地了解这些污染物质在环境中迁移、吸附、解吸和降解规律，不仅可为农药的使用技术提供指导，避免对后茬作物产生影响，而且可为更好地控制环境污染提供理论依据。

天然蒙脱石层间阳离子通常是 $Ca^{2+}$、$Na^{+}$，可以通过离子交换法制备各种阳离子如：$H^{+}$、$Li^{+}$、$NH_4^{+}$、$K^{+}$、$Mg^{2+}$、$Cu^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$ 等交换蒙脱石。这些不同离子交换的蒙脱石对农药的环境化学行为有着不同的影响。

### 8.4.1 分子吸附模式

Morillo，E. 等（1991 年）研究了 $Mg^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Fe^{3+}$、$Na^{+}$、$Li^{+}$ 等阳离子交换 Wyoming 蒙脱石与有机杀虫剂氨基三唑（aminotriazole，3-氨基-1,2,4-三唑）的吸附反应。氨基三唑是一种碱性化合物，$pK=4.14$，在水溶液中，一定的 pH 值条件下可以发生质子化反应，氨基三唑的三种异构形式见图 8.10，其中两种稳

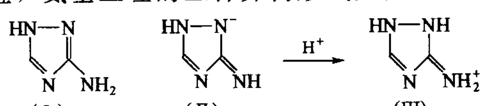


图 8.10 氨基三唑的三种异构形式

变异构形式（Ⅰ和Ⅱ），它的盐则呈亚氨基形式（Ⅲ）。

$Fe^{3+}$饱和蒙脱石与氨基三唑溶液反应后，其层间距从1.23nm升至1.26nm，经蒸馏水水洗后，层间距不变。表明氨基三唑与蒙脱石层间的$Fe^{3+}$的反应主要为离子交换反应，由于$Fe^{3+}$具有较大的极化能，使得交换后的氨基三唑以阳离子（Ⅲ）形式吸附在层间域中，这种阳离子形式的氨基三唑是不能被水分子置换的。

$Mg^{2+}$饱和蒙脱石的层间距为1.52nm，与氨基三唑溶液反应后，其层间距降低至1.298nm，经蒸馏水水洗后，层间距又回复到1.52nm。这种变化说明氨基三唑与蒙脱石层间的$Mg^{2+}$的离子交换反应是极少量的，大量的$Mg^{2+}$仍然留在蒙脱石的层间域。氨基三唑以分子形式进入蒙脱石的层间域后，通过水分子桥与$Mg^{2+}$配位，这样$Mg^{2+}$离子的外层水化壳脱失，只剩下直接与$Mg^{2+}$配位的水分子，这些水分子便形成$Mg^{2+}$与氨基三唑的水分子桥。红外光谱也观察到3340cm$^{-1}$水分子桥的振动谱峰。由于$Mg^{2+}$蒙脱石的层间域中水分子的部分脱失，必然使层间距下降，经水洗后，氨基三唑被淋洗出层间域，$Mg^{2+}$又可重新复水，使层间距回复到1.52nm。

此外，一些氨基三唑分子可置换内层水直接与$Mg^{2+}$、$Zn^{2+}$等阳离子配位，红外光谱显示，$Mg^{2+}$、$Zn^{2+}$蒙脱石上的氨基三唑分子环外的C—$NH_2$基团振动频率从1630cm$^{-1}$漂移到1690cm$^{-1}$。这是由于$Mg^{2+}$、$Zn^{2+}$离子具有中等极化能，它能将氨基三唑分子极化形成（Ⅱ）形式的分子构型，此时氨基三唑分子像一个电偶极子，它能置换$Mg^{2+}$、$Zn^{2+}$等阳离子的内层水化壳中的水分子，并占据这些位置而与层间阳离子配位。当然，这种极化形式的氨基三唑分子也是容易被淋洗出层间域的。

$Na^{+}$、$Li^{+}$蒙脱石层间距分别为1.24nm、1.28nm，与氨基三唑溶液反应后增大到1.47nm，这种增大说明蒙脱石和氨基三唑形成配合物。经水洗后的层间距又回复至1.24nm和1.28nm。$Na^{+}$、$Li^{+}$蒙脱石与氨基三唑溶液反应的红外光谱中氨基三唑中的环外C—$NH_2$振动频率主要为1630cm$^{-1}$，只有极少量的1690cm$^{-1}$。因

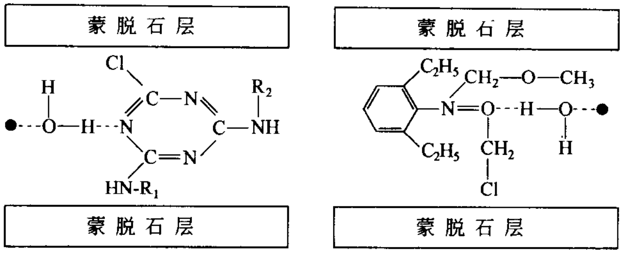
此在 $Na^+$、$Li^+$蒙脱石层间域中，中性的氨基三唑分子占极大量，只有极少量极化的或离子化的氨基三唑分子存在于 $Na^+$、$Li^+$蒙脱石层间域中。

按照传统的理论，氨基三唑阳离子可以进入层间域，而中性的氨基三唑分子只能吸附于蒙脱石的外表面，按照这种解释，蒙脱石层间距吸附氨基三唑水洗后也不会回复。可见氨基三唑分子在蒙脱石层间域中的吸附是一种新的模式，通常称为分子吸附模式。氨基三唑以中性分子的形式吸附于蒙脱石的层间域中，但它与极化分子不同，它不能置换层间阳离子水化层中的水分子，从而导致了层间距的增大。显然，这种中性的氨基三唑分子也是容易被淋洗出层间域的。

### 8.4.2 氢键吸附模式

Sawhney 和 Singh（1997 年）研究了蒙脱石吸附非离子型除草剂莠去津（atrazine，2-氯-4-乙氨基-6-异丙氨基-1,3,5-三嗪）的情况。发现 Al-蒙脱石吸附莠去津的量比 Ca-蒙脱石高很多，并认为莠去津嗪环上高电负性 N 与可交换的水合阳离子的质子之间的氢键作用是蒙脱石吸附莠去津的原因。吸附时是否发生质子化过程取决于可交换阳离子的酸度与被吸附分子的 $pK_a$（离解常数）的相对大小。当可交换阳离子的酸度接近或低于吸附分子的 $pK_a$ 时，则发生质子化过程。当可交换阳离子的酸度比吸附分子的 $pK_a$ 高两个单位时，则基本不发生质子化过程。Al-蒙脱石和 Ca-蒙脱石的 pH 值通常要比莠去津的 $pK_a=1.68$ 高 3～4 个单位，因此莠去津主要以分子形式被吸附在 Al-蒙脱石和 Ca-蒙脱石上。由于 $Al^{3+}$ 比 $Ca^{2+}$ 具有更多的极化水，形成的氢键也较强，因此 Al-蒙脱石吸附莠去津的量比 Ca-蒙脱石高很多。莠去津分子与蒙脱石层间水化的交换性阳离子形成氢键见图 8.11（a）。

Bosetto M 等（1993 年）研究了除草剂草不绿［Alachlor，2-氯代-2',6'-二乙基-*N*-(甲氧基甲基）乙酰替苯胺］与 $Al^{3+}$，$Cu^{2+}$，$Ca^{2+}$，$Mg^{2+}$，$NH_4^+$，$Na^+$，$Li^+$，$Rb^+$，$Cs^+$ 等阳离子饱和的蒙脱石的吸附反应。结果显示草不绿分子通过 C═O 基团与




(a) 莠去津　　(b) 草不绿

图 8.11　农药分子与蒙脱石层间水化的交换性阳离子形成氢键

黏土中的交换性阳离子的极化水形成氢键而被吸附在蒙脱石中。氢键的配位强度与阳离子的极化能成正比。同时 X 射线衍射分析的结果表明，草不绿只能进入二价以上阳离子饱和的蒙脱石层间域。草不绿分子与蒙脱石层间水化的交换阳离子形成氢键吸附模式见图 8.11 (b)。将吸附在 $Al^{3+}$，$Cu^{2+}$，$Ca^{2+}$，$Mg^{2+}$，$NH_4^+$ 等阳离子饱和的蒙脱石上的草不绿在 70℃ 加热 6h，草不绿分子将分解为 2-氯代-2',6'-二乙基-*N*-乙酰替苯胺。

### 8.4.3　不可逆交换吸附模式

灭草剂氟草灭｛Acifluorfen，5-[2-氯代-4-(三氟甲基)-苯氧基]-2-硝基苯甲酸钠｝是一种被广泛应用的选择性除草剂。Pusino A 等（1991 年）研究了 $Cu^{2+}$、$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$、$Ca^{2+}$ 等阳离子交换 Wyoming 蒙脱石与灭草剂氟草灭的吸附反应。通过红外光谱和电子顺磁共振谱的研究发现，$Cu^{2+}$、$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$、$Ca^{2+}$ 等阳离子饱和的蒙脱石与氟草灭的谱学特征与氟草灭的金属化合物（$Cu^{2+}$-、$Al^{3+}$-、$Fe^{3+}$-、$Ca^{2+}$-）非常相似，同时所有阳离子饱和的蒙脱石吸附氟草灭以后的层间距都很相似（约 1.26nm），表现为钠蒙脱石的层间距。氟草灭从蒙脱石层间提取可交换性阳离子，并与这些提取出的阳离子络合形成不溶性的化合物沉淀在蒙脱石的外表面上，氟草灭中的 $Na^+$ 进入蒙脱石的层间取代高价阳离子。

这一结果对氟草灭的环境化学行为有很大影响，因为氟草灭与金属阳离子形成化合物以后会使除草剂失去活性。可溶性的氟草灭-

钠可与土壤中的 Al 和 Fe 反应生成难溶性的化合物，由于 Al 和 Fe 在土壤中可以氧化物和氢氧化物的形式存在，这些化合物也可吸附氟草灭形成金属化合物，从而影响氟草灭的杀虫效率和降解过程。

Moreale A 等（1979 年）研究苯胺衍生物对-氯苯胺与不同阳离子型蒙脱石形成络合物的稳定性。结果表明蒙脱石有机络合物的稳定性依次为 $Mg^{2+}>Ca^{2+}>K^{+}>Na^{+}$，并且发现衍生物的吸附力强于苯胺。Cloos P 等（1979 年）认为苯胺和 *p*-氯苯胺以质子化的方式、直接配位方式、通过水分子桥的间接方式或苯胺离子-苯胺联合的方式（在苯胺过量的情况下）配位于矿物层间可交换性阳离子，并形成 $\alpha_1$ 型络合物（$\alpha_1$ 型为有机分子在层间以平行于内表面取向排列）。另外，当苯胺和 *p*-氯苯胺吸附在 $Fe^{3+}$-蒙脱石层间时，会引起苯胺和 *p*-氯苯胺中氨基的氧化，而其他阳离子饱和的蒙脱石则不会引起氨基的氧化。这种氨基的氧化显然与 $Fe^{3+}$ 的氧化还原电位有关。

### 8.4.4 质子化吸附模式

Pusino 等（1995 年）在研究 $Al^{3+}$-蒙脱石，$Fe^{3+}$-蒙脱石，$Ca^{2+}$-蒙脱石，$K^{+}$-蒙脱石和 $Na^{+}$-蒙脱石吸附咪唑啉酮类除草剂灭草烟（imazamethabenz-methyl，简称 *m*，*p*-IMZB-M）时得到下面两个结论：一是 $Al^{3+}$-蒙脱石和 $Fe^{3+}$-蒙脱石吸附灭草烟的量多于 $Ca^{2+}$-蒙脱石，$K^{+}$-蒙脱石和 $Na^{+}$-蒙脱石；二是 $Al^{3+}$-蒙脱石和 $Fe^{3+}$-蒙脱石在吸附灭草烟时涉及绝育酮（imidazolinone，4-咪唑啉-2-酮）环上一个较碱性的 N 原子发生质子化，然后再被吸附到黏土矿物层间，而 $Ca^{2+}$-蒙脱石，$K^{+}$-蒙脱石和 $Na^{+}$-蒙脱石在吸附灭草烟时不会发生质子化作用，灭草烟以分子形式进入黏土矿物层间。Fe-蒙脱石和 Ca-蒙脱石吸附灭草烟后的红外光谱图表明，Fe-蒙脱石吸附灭草烟的红外光谱与用盐酸处理灭草烟后的红外光谱特征一样，而 Ca-蒙脱石吸附灭草烟的红外光谱与未经处理的灭草烟的红外光谱特征一样，说明灭草烟的质子化出现在 $Al^{3+}$-蒙脱石和 $Fe^{3+}$-蒙脱石上，而未出现在 $Ca^{2+}$-蒙脱石，$K^{+}$-蒙脱石和 $Na^{+}$-蒙脱石上。

Micera G 等（1988 年）研究了除草剂禾草枯｛fluazifop，

2-[4-(5-三氟甲基-2-吡啶基氧）苯氧基] 丙酸｝与 $Al^{3+}$-饱和的蒙脱石，$Fe^{3+}$-饱和的蒙脱石，$Cu^{2+}$-饱和的蒙脱石的吸附反应。禾草枯在蒙脱石层间域中的吸附至少有两种机制。第一种机制涉及与交换性阳离子有关的酸性水分子导致吡啶 N 原子的质子化。第二种机制与羧基和交换性金属离子的配位有关，这些机制是相互关联的，事实上吡啶离子的形成必定要消耗表面质子和降低表面酸性，因此会促使 COOH 基团的离解。因此蒙脱石与禾草枯可能的吸附反应种类有：(a) 禾草枯分子中包含质子化的吡啶和未离解的羧基；(b) 分子中包含质子化的吡啶和与金属离子成键羧基团；(c) 吸附分子的吡啶 N 原子和与金属离子成键的羧基团。$Cu^{2+}$-黏土-禾草枯的酸性小于 $Al^{3+}$-黏土-禾草枯和 $Fe^{3+}$-黏土-禾草枯，因此 $Cu^{2+}$-黏土-禾草枯化合物主要应为 (b) 和 (c) 两种，而 $Al^{3+}$-黏土-禾草枯和 $Fe^{3+}$-黏土-禾草枯化合物主要应为质子化的吡啶和未离解的羧基。

### 8.4.5 吸附分解模式

在大多数情况下，蒙脱石对农药的吸附作用有利于农药分子的降解，而这种降解程度主要与可交换阳离子的性质有关。

Pusino 等（1993 年）研究了 $Al^{3+}$-蒙脱石，$Fe^{3+}$-蒙脱石，$Ca^{2+}$-蒙脱石和 $Na^{+}$-蒙脱石吸附非离子型硫代甲酸酯除草剂稗草啶 [dimepiperate，*S*-(α,α-二甲基苄基) 哌啶-1-硫代甲酸酯] 的氯仿溶液的情况。研究表明所有阳离子饱和的蒙脱石对稗草啶的吸附等温线都呈 S 形，满足 Freundlish 吸附方程。不同的饱和阳离子，其吸附能力大不一样，吸附能力顺序是 $Al^{3+}>Fe^{3+}>Ca^{2+}>Na^{+}$，与阳离子的极化能力顺序一样。说明饱和阳离子的极化能力决定吸附的程度。同时结果还显示，极化能力强的 $Al^{3+}$-蒙脱石和 $Fe^{3+}$-蒙脱石的吸附机制与极化能力弱的 $Ca^{2+}$-蒙脱石和 $Na^{+}$-蒙脱石有所不同。$Al^{3+}$-蒙脱石和 $Fe^{3+}$-蒙脱石在吸附稗草啶时导致其降解为哌啶，降解后的产物仍然留在蒙脱石矿物层间。而 $Ca^{2+}$-蒙脱石和 $Na^{+}$-蒙脱石没有出现稗草啶降解为哌啶的现象。

稗草啶在 $Fe^{3+}$、$Al^{3+}$ 蒙脱石中可能的水解机制见图 8.12，此图显示出 $Fe^{3+}$、$Al^{3+}$ 离子极化水的较强酸性，增强了羰基碳原子的亲

电性，同时减弱 C—S 键，使硫酯键被亲核的水攻击而断裂。水解的第一步生成硫醇（Ⅱ）和氨基甲酸（Ⅲ），这两种中间产物都无法分离出来，因为它们很快就会分解。不稳定的氨基甲酸（Ⅲ）发生脱碳反应生成哌啶（Ⅴ），同时硫醇（Ⅱ）放出硫化氢生成 α-甲基苯乙烯（Ⅳ）。这种可能的机制与红外光谱（IR）和 X 射线衍射 XRD 的结果符合得很好，同时表明生成的哌啶留在蒙脱石的层间。

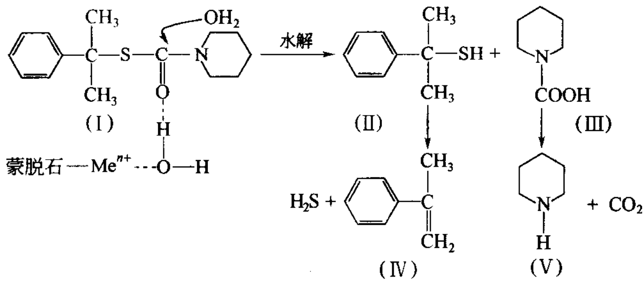



图 8.12 稗草啶在 $Fe^{3+}$、$Al^{3+}$ 蒙脱石中可能的水解机制

虽然不能证明在水溶液中蒙脱石吸附稗草啶遵循同样的反应机制，但在干燥的自然条件下应有相似的行为，即吸附后再分解。在干燥条件下这种机制对农药的运移和存在形式会产生重要的影响。

Fusi P 等（1980 年）发现 Al-蒙脱石和 H-蒙脱石与除莠剂抑莠灵（asulam，4-氨基苯磺酸-甲氨基甲酸酯）的 $CCl_4$ 溶液发生吸附反应时，$NH_2$ 基团因为“酸性”水的作用而质子化，并且配位于矿物层间阳离子。但在 75℃加热络合物 20h 时，有机分子分解成磺苯胺和氨基甲酸，氨基甲酸在 Al-蒙脱石和 H-蒙脱石中是不稳定的，可继续分解为小分子的 $NH_3$ 和 $H_2O$。抑莠灵分子在酸性蒙脱石中的催化分解主要是由于有机分子中的 C═O 基与层间阳离子（$Al^{3+}$、$H^+$）的极化水形成氢键，从而导致 C═O 双键的特性减弱和 S—N 键的增强。这样便使有机分子中的 S—N 键断裂生成磺苯胺和氨基甲酸。层间阳离子的极化能越大，就能使 S—N 键越容易断裂。

### 8.4.6 层电荷对吸附模式的影响

有一些研究表明吸附机制取决于蒙脱石表面电荷密度、层间阳

离子性质和蒙脱石的水化状态。甲基谷硫磷｛azinphosmethyl，*S*-(3,4-二氢化-4-氧苯并[d]-[1,2,3]-三嗪-3-基甲基）*O*,*O*-二甲基二硫代磷酸酯｝是一种有机磷杀虫剂。Sanchez-Camazano M 等（1991 年）研究了具有不同层电荷的蒙皂石对甲基谷硫磷的催化水解作用。发现 Ca-汉克脱石（Ca-hectorite，层电荷为 0.216）对甲基谷硫磷的具有催化水解作用，而层电荷高于 0.216 的 Ca-绿脱石和 Ca-蒙脱石却没有催化性。另外层电荷为 0.264 的 Mg-汉克脱石、Cu-汉克脱石和 Cu-蒙脱石也显示出催化活性。通过比较 $Ca^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 作为蒙皂石的层间交换性阳离子和作为盐的金属阳离子的不同的催化活性发现，$Ca^{2+}$ 作为无机盐阳离子没有任何催化活性，但 $Cu^{2+}$ 则相反，作为无机盐阳离子的催化活性要大于作为层间交换性阳离子的催化活性。

甲基谷硫磷在酸性介质中的水解产物为 4-氧，3-氢-1,2,3-苯并三嗪，而在碱性介质中则生成羟甲基衍生物，显然蒙皂石和 $CuSO_4$ 对甲基谷硫磷的水解都生成苯并三嗪甲基谷硫磷的水解。甲基谷硫磷在蒙皂石上的水解是由于甲基谷硫磷被吸附进入蒙皂石层间域，与层间阳离子形成二齿配合物。这一反应会增强磷原子的亲电性，使它容易被亲核的 $OH^-$ 离子攻击而导致 P—S 键的断裂。$Cu^{2+}$ 作为无机盐阳离子强大的催化活性是由于它容易与甲基谷硫磷接近形成二齿配合物，而溶液中的 $Ca^{2+}$ 缺乏催化活性，则是由于在溶液中 $Ca^{2+}$ 更容易与甲基谷硫磷形成单齿配合物。甲基谷硫磷与 $Ca^{2+}$ 的二齿配合物只能限制在汉克脱石的层间域中，其分子构型受层状硅酸盐氧原子负电荷表面制约。甲基谷硫磷在 $CuSO_4$ 溶液中的水解率可达 100%，但在 Cu-蒙皂石上的水解率只能达到 20%～40%。这表明甲基谷硫磷在蒙皂石层间的吸附位继续被水解产物占据，阻止其水解反应的继续进行。

Calamai L 等（1997 年）研究了具有不同层电荷的 $Ca^{2+}$-蒙皂石、$Cu^{2+}$-蒙皂石、$Al^{3+}$-蒙皂石（汉克脱石、蒙脱石和绿脱石）与磺酰脲除草剂 rimsulfuron｛*N*-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基）氨基羰基]-3-(乙砜基)-2 吡啶磺酰胺｝的吸附反应，由于 rimsulfuron 在

水中不稳定，因此实验在氯仿溶液中进行。rimsulfuron 与蒙皂石的反应机理依赖于饱和阳离子的特性和蒙皂石四面体层电荷的大小。三种交换性阳离子，只有 $Al^{3+}$ 能够导致除草剂降解为 *N*-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)-*N*[3-(乙砜基)-2-吡啶] 脲，此时，四面体电荷越低，降解的活性越大。$Ca^{2+}$ 离子饱和的黏土不能使 rimsulfuron 降解。而 $Cu^{2+}$ 离子饱和的黏土则表现为截然不同的特性，$Cu^{2+}$ 离子能与rimsulfuron形成稳定的螯合物从而使 rimsulfuron 大量吸附在Cu(Ⅱ)-黏土的层间域并保持稳定且不降解。$Cu^{2+}$ 离子的这种特性可归因于 Cu 与含 N 的基团有形成稳定配合物的倾向。在干燥的土壤条件下，$Cu^{2+}$ 离子与 rimsulfuron 的反应显得尤为重要。

## 8.5 细菌与黏土矿物的相互作用

细菌与黏土矿物的相互作用是十分重要的。三叶草根瘤菌在有蒙脱石或伊利石的情况下比没有这些黏土矿物的情况下更能耐高温。黏土矿物晶片与细菌之间呈边和面的结合。黏土矿物的覆盖可以保护细菌，以免高温影响细菌细胞的水分损失。由于土壤中黏土矿物的保护作用，细菌在干土中有耐高温的能力。黏土矿物的吸附作用既可以提高也可以降低细菌的活动力，在土壤中施加蒙脱石可以刺激固氮细菌的固氮作用。

蛋白质被吸附在黏土矿物上或黏土矿物中而得到保护，这就是黏土矿物的保护作用，保护作用是与膨胀性黏土矿物层间域的吸附相联系的。多糖类、氨基酸、肽和蛋白质可被微生物分解，但如吸附在黏土矿物层间域中，则可得到保护。蛋白质吸附在黏土矿物层间域中，并不是完全不受酶的侵袭，而只是侵袭率减低，如吸附的蛋白质在黏土矿物内表面上铺成 0.5nm 厚的单分子层，侵袭率更低。

巴拿马香蕉的镰刀菌枯萎病与黏土矿物有很大的关系。土壤中含有蒙脱石可以抵抗这种病毒，如土壤中不含蒙脱石，则香蕉将因镰刀菌枯萎病的加重而缩短成育期，并影响产量。此外黏土矿物对

去除土壤中的毒物很有效。这不仅是指土壤微生物所产生的有毒物质，也包括外加入土壤中的物质如各种杀虫剂、杀菌剂和除莠剂等。这些药剂可被黏土矿物吸附而失去其药性，但如条件改变，又可释放出来，有些药剂可在黏土矿物表面发生催化降解而失去其毒性。一般而言，有机农药为较小的非聚合分子，呈负电性，在有水的条件下，不会被黏土矿物强烈吸附。相反，正电荷的有机物则被强烈吸附。阳离子态的农药可以被黏土矿物以离子交换作用形式吸附，例如杀草快（diquat）和百草枯（paraquat）等除莠剂，属于季铵化合物，是一种强碱。这种盐类易溶于水而完全离子化。交换性阳离子的种类严重地影响蛭石吸附杀草快和百草枯的作用，而对蒙脱石的吸附影响则甚小。但一经吸附后，很难用盐类溶液将这两种除莠剂交换出来，蒙脱石比蛭石更困难。蒙脱石吸附的百草枯具有植物毒性很小，而吸附于高岭石和蛭石的百草枯仍具有生物毒性。

I. Lozzi 等研究了山葵过氧化酶（HRP）与蒙脱石层间域间的界面作用。他们发现钠蒙脱石对 HRP 的吸附等温线为 Freundlich 型，而钙蒙脱石对 HRP 的吸附等温线为 Langmuir 型。当 pH＝3.0 时（低于蛋白质的等电点，pI＝pH 9.0），蒙脱石对 HRP 的吸附量达到极大值，且 HRP 全部进入蒙脱石层间域中。钠型蒙脱石对 HRP 的吸附量比钙型蒙脱石要大，HRP 被钠蒙脱石吸附后处于休眠状态，其酶活性比自由状态要低 90%。

Joel E. 等研究了假单胞菌在蒙脱石层间域中对其结构 $Fe^{3+}$ 还原的影响。许多土壤微生物都可以对蒙脱石矿物结构 $Fe^{3+}$ 进行催化还原，导致黏土晶格中 90%的 Fe 被还原。其中一种机制就是通过厌氧呼吸作用使 Fe 被还原。黏土的细菌还原使其膨胀性降低(降低 40%～44%)，并引起其晶体结构的塌缩、表面积的降低(降低 26%～46%)，却使其表面电荷密度和阳离子交换容量(CEC) 增大。可以说，细菌对黏土矿物的还原作用在土壤的生物地球化学演化过程中起着重要的作用，将影响着营养组分的循环和有机污染物的最终归宿。

通常条件下，被金属阳离子饱和的蒙脱石矿物内表面（层间域）的酸性要比周围环境的 pH 值要低 1～2，这种酸性主要来源于层间金属阳离子周围的水合水电离出 $H^+$ 产生 Brφnsted 酸性：$M(H_2O)_x^{n+1} \Leftrightarrow [M(OH)(H_2O)_{x-1}]^{n-1} + H^+$。显然那些电价高、半径小的金属阳离子对其周围水合的水分子极化作用大，产生的 Brφnsted 酸性强，催化性能要比电价低、半径小的金属阳离子要好。蒙脱石对有机杀虫剂有较好的吸附作用，吸附量的多少与蒙脱石层间阳离子的极化能大小有关，极化能大的 Al-蒙脱石和 Fe-蒙脱石比极化能小的 Ca-蒙脱石、K-蒙脱石和 Na-蒙脱石吸附更多的有机杀虫剂。而有机杀虫剂被吸附到蒙脱石层间时是否发生质子化过程，取决于层间阳离子有没有能力从有机杀虫剂上捕获到电子。一般来说，Al-蒙脱石和 Fe-蒙脱石在吸附有机杀虫剂既可发生质子化过程，也可不发生质子化过程，这还要取决于有机杀虫剂的性质。而 Ca-蒙脱石、K-蒙脱石和 Na-蒙脱石在吸附有机杀虫剂一般不发生质子化过程。此外，极化能大的 $Al^{3+}$、$Fe^{3+}$ 等金属阳离子饱和的蒙脱石的层间域对含烯烃基、醇基、羧基、醇酯基等亲核农药分子具有催化降解活性，且降解产物仍被吸附在蒙脱石的层间域中。蒙脱石层间域的这一特性对农药分子在环境中的演化具有重要意义，积极开展黏土矿物及土壤与农药的作用机理研究可以为新农药的优选、降低农药的使用量和减少农药对环境和地下水的污染提供科学依据。

# 9 黏土矿物材料治理赤潮污染

## 9.1 引言

赤潮是指由海洋环境条件的改变，促使某些浮游的藻类生物爆发性的繁殖而引起的异常现象。赤潮应该说是海洋生物生长、运动中的一种自然现象。主要发生在近海水域。赤潮现象在古代就有记载，如《旧约·出埃及记》就有关于赤潮的描述，1832年达尔文也报道了智利外海发生的赤潮现象。第二次世界大战后，尤其是进入20世纪60年代以来，由于海域污染的日趋严重，赤潮在亚洲、美洲和欧洲许多国家沿海水域相继发生，次数明显增加（《海洋污染生物学》)。关于赤潮发生的原因虽然尚未完全查明，但根据有关报道看来，科学家们在这一问题上已取得基本一致的共识，认为基本有三条：(a) 水域化学因素的变化，是由于城市生活用水、工业废水的大量倾入，使内湾和浅海区无机态氨、磷酸盐和铁、锰等微量元素增加，为赤潮生物的大量繁殖提供了丰富的营养物质；(b) 由于水温和盐度的变化，一般赤潮发生于水温20～33℃的水域中，赤潮水域的盐度一般为27%～37%；(c) 气象条件的变化，通常赤潮出现在闷热、风平浪静的夏季（《鱼病的防治技术》)。一般认为，赤潮是生物、营养物质、地理条件、海流等各种因素综合作用的结果。水产研究所专家指出，广东沿海水域近几年无机氮和无机磷超标十分严重，目前，广东各养殖水域密度过大、布局不合理，大多是密封性，海水交换不便，有些渔场甚至用收购和捕捞的各种小鱼碾碎做成饲料喂鱼，鱼吃不完，便沉淀到海里，使海水过肥，为赤潮

的产生造就了物质基础。

据不完全统计，我国20世纪60年代以后记录到的有害赤潮发生次数分别为60年代3次、70年代9次、80年代74次、90年代150余次，与我国沿海经济发展、人类活动呈同步增长趋势。根据统计资料（http：//www.soa.gov.cn/chichao/ccb/1993-1996.htm），以前我国有害赤潮多集中发生在东海。20世纪90年代以来，有害赤潮在我国四大海域的发生频率明显增加，南海尤为显著。由于我国海岸线南北跨度大，不同区域间的温差较大，即使冬季有害赤潮也有可能在南海区域发生，如1997年12月～1998年1月在南海的泉州至汕尾附近海域发生了一次特大赤潮。另外，发生赤潮的生物物种也在不断增加，截止到2000年，中国沿海的赤潮生物物种已达到150种。

近几年来，有害赤潮对沿海经济产生的危害明显增大，其主要原因是：(a) 有害赤潮发生面积增加，有些有害赤潮发生面积可达几千平方公里；(b) 有害赤潮发生时间增长，有时可持续数十天，甚至几个月；(c) 有毒赤潮出现的几率增多，在赤潮生物密度不太高的情况下就会对海洋生物甚至是人类本身产生毒害作用。所以，“九五”期间由有害赤潮造成的经济损失，特别是渔业损失惨重。

以上分析表明，有害赤潮对我国沿海经济和人类健康的影响日益加重。由于有害赤潮是一种复杂的生态异常现象，不同海域、季节和环境条件下，有害赤潮形成的原因也不同，但水域富营养化一直被认为是造成赤潮频繁发生的原因之一。这是因为海水富营养化给赤潮生物生长和繁殖提供了必要的营养条件，当海区的水文、气象等条件适宜时，赤潮生物可爆发性增殖，导致赤潮的形成。

有害赤潮的防治通常包括预防和治理两部分。预防就是通过各种途径和方法保护环境、降低污染、修复生境、消除引发有害赤潮的诱因，达到防止有害赤潮发生、预防赤潮灾害的目的。目前预防养殖区有害赤潮发生的方法通常有通气增氧法、底泥覆盖法、海底

耕耘法、混合放养、联合培植等。由于有害赤潮发生的机制至今尚不清楚，完全杜绝有害赤潮的发生还不可能，所以在有害赤潮发生后如何控制其蔓延、使损失降至最低是有害赤潮防治中另一个重要内容。治理有害赤潮的方法通常可归纳为以下几种。

① 化学灭杀法。主要利用一些化学药物，如硫酸铜、过氧化氢、某些天然化合物等来抑制或杀死赤潮生物，该方法由于所用药品的二次污染或成本高等原因难以推广应用。

② 利用物理方法和手段，分离或杀死赤潮生物。诸如围隔法、超声波法、紫外线法等，由于此类方法难以应用于较大面积的有害赤潮防治，所以在实际应用中受到限制。

③ 利用不同生物间相克相争性质的生物控制法。例如利用大型藻吸收营养盐控制有害赤潮的发生、利用噬菌体及抑藻菌抑制赤潮藻的生长等，尽管此方法是目前修复环境、改善生境较为推崇的方法，但由于实际操作的复杂性，目前大都停留在实验室阶段，尚未有实际应用的报道。

④ 天然矿物絮凝法。该方法是利用天然矿物的吸附性质，絮凝赤潮生物，控制有害赤潮的发生。

基于我们长期从事黏土矿物学研究的基础，我们认为，用黏土治理赤潮是一种切实可行的措施。这是因为，黏土矿物广泛存在于各种地质体中。特殊的晶体结构赋予黏土矿物许多特性，例如吸水和脱水性能、膨胀和收缩性能、可塑性能、离子交换性能、吸附性能和催化性能等。由于黏土具有高的比表面积，天然黏土矿物大都具有某种活性。黏土矿物的粒级又属胶体范围，高的比表面积和表面双电层结构，使其具有胶体的特性。我们曾经将产自广东省徐闻县的膨润土溶解于水中，形成胶体溶液，胶体粒子在溶液中不沉降，六个月悬浮于液体中，并且溶液在很长的时间内不变质、不发臭。一般黏土矿物用作钻井泥浆应用的也就是这种胶体性质。经过测定，徐闻县的膨润土（蒙脱石）比表面积为 $93.08m^2/g$，吸附量 0.951 mmol/g，胶质价 4.39ml/g，膨胀容 8.0ml/g，造浆率 $5.5m^3/t$。将这样的胶体溶液喷洒于赤潮水域，将会起到有效治理

赤潮的作用。

黏土矿物治理赤潮的作用在于：(a) 黏土矿物具有大的比表面积和很强的吸附固体、气体、液体及溶于液体中的物质的能力，因而可以将水体中过剩的营养物质，如 N、P、$NH_4^+$、$Fe^{3+}$、$Mn^{2+}$ 等吸附在黏土矿物的表面上，贫化海水，破坏赤潮海藻赖以生存、繁殖的物质基础；(b) 黏土矿物的粒子也可附着于藻体的内外表面上，当这些粒子沉积得很多的时候，藻体也就难以生存而死亡。在我们对硅藻土矿床的研究中就发现，硅藻遗体总是与一些黏土矿物，如高岭土、蒙脱石和伊利石等密切共生，且雷州半岛硅藻土矿床产于第四纪中更新世至晚更新世中期的沉积地层田洋组中。而田洋组岩性实际为具有不同硅藻含量的黏土层，包括硅藻土、含黏土硅藻土、黏土质硅藻土、硅藻黏土夹蒙脱石黏土、蒙脱石高岭石黏土、凝灰岩黏土及玄武质火山尘等土层。它们均属于破火山口和火山构造洼地湖泊相堆积。除了它们都同属细粒物质，大体由水中同时沉淀外，从一个侧面说明，水中过多的黏土含量不适于硅藻生存，因而才死亡，沉积为硅藻土矿床。因此，采取适当的方法喷洒经活化处理后的黏土，可以对治理赤潮起到积极的作用。并且也是当前比较经济而又合用的治理方法。由于天然矿物具有来源广、成本低、操作方便、无二次污染等特点，此法在国际上受到广泛关注和研究，已经在日本、韩国等国家推广使用。但天然矿物的絮凝能力较低，在使用时存在用量大、淤渣多等缺点，为此，俞志明等提出了黏土矿物表面改性方法并研制出具有高絮凝能力的表面改性黏土，大大提高了该法的应用价值。

## 9.2 黏土矿物对海水中主要营养盐的吸附特征

磷酸盐和硝酸盐在水体中的含量控制着水体的生产力，所以通常被当作衡量水体营养化程度的重要指标（Reid，1972 年）。有关研究已证明在富营养化的水域中极易发生赤潮（村上彰男，1976 年），所以营养盐的研究已成为赤潮研究的重要组成部分，两者密

切相关。

黏土矿物具有资源丰富、成本低、对环境无污染等优点，是一种合适的去除赤潮生物的“絮凝剂”。此外，由于其表面物理化学性质，黏土矿物还被称之为“天然吸附剂”，对一些物质具有吸附、迁移等作用（Swartzen-Allen et al，1974 年）。从该意义上讲，黏土矿物不仅能去除赤潮生物、抑制赤潮发生，而且还可吸附水体中的营养组分、降低水域的富营养化程度，预防赤潮的发生（代田昭彦，1980 年）。俞志明等研究黏土矿物的这种综合作用，考察了黏土矿物对海水中磷酸盐和硝酸盐的吸附作用以及各种因素对该作用的影响，为黏土矿物防止赤潮的发生提供理论上和实验上的依据，为黏土矿物治理赤潮这一新方法的进一步开发、应用奠定了基础。

**9.2.1 黏土矿物对磷酸盐的吸附作用**

9.2.1.1 pH 值的影响

磷酸是三元酸，在不同 pH 值条件下可发生如下解离反应：

$$H_3PO_4 + H_2O \xrightleftharpoons{K_{a1}} H_2PO_4^- + H_3O^+ ,\ K_{a1} = 7.5\times10^{-3} \quad (1)$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_{a2}} HPO_4^{2-} + H_3O^+ ,\ K_{a2} = 6.3\times10^{-8} \quad (2)$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \xrightleftharpoons{K_{a3}} PO_4^{3-} + H_3O^+ ,\ K_{a3} = 4.4\times10^{-13} \quad (3)$$

所以在不同 pH 值溶液中，磷酸盐的存在形式也不同，不同 pH 值条件下的磷酸盐形态分布见图 9.1。这种存在形式上的差异对它们在黏土上的吸附作用有较大的影响，pH 值对磷酸盐在黏土等矿物上吸附的影响见图 9.2。

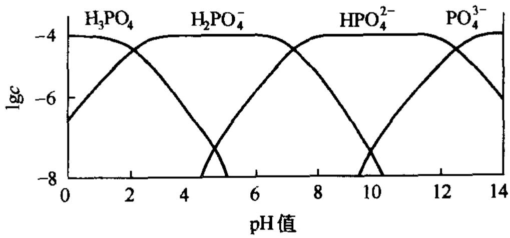



图 9.1 不同 pH 值条件下的磷酸盐形态分布

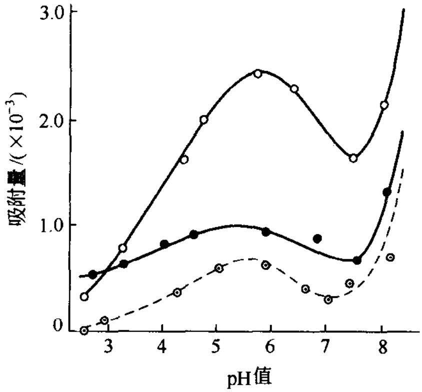



图 9.2 pH 值对磷酸盐在黏土等矿物上吸附的影响

（吸附量以磷计算）

○—高岭石；●—蒙脱石；⊙—硅藻土

结果表明，在 pH<3 的介质中，磷酸盐的吸附量极低，其吸附百分率大都在 5%以下；随着 pH 值增高，吸附增大，在 pH=6.5 附近达到一峰值，而后又随之降低；当 pH>8.5 后，其吸附量又随 pH 值的增大而再度升高，整条曲线呈波浪形。

黏土矿物是一组含有叠层结构的铝硅酸盐结构，在水溶液中其表面羟基具有两性性质：

$$\equiv S—OH_2^+ \Longleftrightarrow \equiv S—OH + H^+ \Longleftrightarrow \equiv S—O^- + 2H^+$$

所以，在不同 pH 值条件下，不同形态的磷酸盐与黏土矿物表面有如下作用。

① 静电作用：$\equiv S—OH_2^+ + H_2PO_4^- \Longleftrightarrow \equiv S—OH_2^+ \cdot H_2PO_4^-$ (4)

② 阴离子交换作用：

$$\equiv S—OH + H_2PO_4^- \Longleftrightarrow \equiv S—OPO_3H_2 + OH^- \quad (5)$$

$$\equiv S—OH + H_2PO_4^{2-} \Longleftrightarrow \equiv S—OPO_3H^- + OH^- \quad (6)$$

③ 氢键作用：$\equiv S—OH + H_2PO_4^- \Longleftrightarrow \equiv S—O\overset{\delta^-}{H}\cdots\overset{\delta^-}{O}PO_3H_2$ (7)

$$\equiv S—OH + H_2PO_4^{2-} \Longleftrightarrow \equiv S—O\overset{\delta^-}{H}\cdots\overset{\delta^-}{O}PO_3H^- \quad (8)$$

④ 海水中 $Mg^{2+}$，$Ca^{2+}$ 等金属离子（$M^{2+}$）的促进作用：

$$\equiv S—OH + M^{2+} + H_nPO_4^{n-3} \Longleftrightarrow S—O—M—OP_3H_n^{n-2} + H^+ \quad (n \leqslant 3) \tag{9}$$

其中以阴离子交换作用最稳定，起主导作用，由此不难解释实验曲线的峰形部分：在低 pH 值条件下磷酸盐只能与黏土表面发生反应（4），根据图 9.1 当 pH 值降至 2 以下，反应（4）也难以进行，所以低 pH 值时磷酸盐的吸附量极低；随着体系 pH 值升高，表面羟基≡S—OH 浓度增大，反应（5）～(9）逐渐增强，导致磷酸盐吸附量逐渐增大；当 pH 值增大至表面羟基≡S—OH 减少、$\equiv S—O^-$ 增多时，反应（5）～(9）减弱，促使磷酸盐吸附量减少。所以实验曲线在 $2 < pH < 8.5$ 区间呈峰形。当体系 pH 值继续升高至磷酸盐与 $Mg^{2+}$，$Ca^{2+}$ 等能形成难溶性沉淀时：

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-}(PO_4^{3-}) \longrightarrow CaHPO_4[Ca_3(PO_4)_2]$$

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-}(PO_4^{3-}) \longrightarrow MgHPO_4[Mg_3(PO_4)_2]$$

黏土矿物与之发生沉淀吸附，使吸附量再度升高。根据计算结果，该实验体系生成 $Ca_3(PO_4)_2$ 和 $Mg_3(PO_4)_2$ 的 pH 值分别为 8.6 和 8.2。与实验现象基本相符。所以，海水体系的磷酸盐/黏土矿物吸附 pH 曲线呈波浪形。

9.2.1.2　磷酸盐在不同黏土矿物上的吸附能力

除了 pH 值对吸附的影响外，图 9.2 还表明不同结构的矿物种类对磷酸盐的吸附能力也不同。其中，磷酸盐在高岭土上的吸附量远远大于蒙脱土，其峰值相差两倍以上。

高岭土和蒙脱土是两类不同结构的黏土种类，前者为两层结构，结构单元中的 Si(层)∶Al(层)＝1∶/1；后者为三层结构，Si(层)∶Al(层)＝2∶1，其铝层夹在两硅层中间。由于铝、硅是两种性质完全不同的元素，所以其所在层也有完全不同的性质：硅层 $pH_{PZC} = 2$（Parks，1967 年），而铝层 pH 值估计为 7.8（Michaels et al，1964 年），有的研究还表明铝层的表面羟基在 $pH \leqslant 8$ 时均可以 $\equiv Al—OH_2^+$ 形式存在（Edzwald et al，1976 年）。因此，磷酸盐更易与铝层表面发生反应（4）～(9)，生成 $\equiv Al—PO_4H_2$ 或

$\equiv Al—OH_2 \cdot PO_4H_2$ 等产物。从该意义上讲，黏土的表层铝含量越高，吸附量越大。所以，黏土矿物的 Al/Si 结构比是影响磷酸盐吸附量的主要因素。为证明该观点，我们选用硅藻土做对比实验，结果表明由于硅藻土的表面官能团大部是$\equiv$Si—OH，无$\equiv$Al—OH，所以磷酸盐的吸附量比蒙脱土还低（图 9.2）。

9.2.1.3　酸处理对黏土的影响

不同黏土矿物经酸改性处理后提高了蒙脱土的吸附能力，降低了高岭土的吸附作用，黏土矿物经酸改性处理后对磷酸盐吸附作用的影响见图 9.3。蒙脱土经 盐酸改性处理后能提高絮凝赤潮生物的能力，其主要原因是交换出的铝离子在黏土表面形成聚合体，改变了原矿物 Si—O 表面的性质。根据我们提出的关于表层铝结构含量是磷酸盐在黏土矿物上吸附的控制因素的观点，该变化也同样有利于磷酸盐在矿物表面上的吸附。所以，蒙脱土用酸改性处理后大大提高了吸附磷酸盐的能力。对于高岭土来说，由于是两层结构，酸处理造成的表面铝结构变化不如蒙脱土那样明显。相反酸处理会导致层间脱水、结构破坏、比表面积降低，所以高岭土用酸改性处理后，磷酸盐吸附量有所下降。上述实验也证明黏土矿物的表层铝结构是控制磷酸盐吸附能力的主要因素。

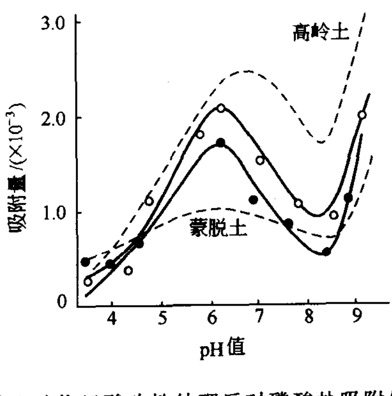



图 9.3　黏土矿物经酸改性处理后对磷酸盐吸附作用的影响

（吸附量以磷计算）

### 9.2.2 黏土矿物对硝酸盐的吸附作用

目前文献对硝酸盐的吸附研究报道极少，其原因是硝酸盐属惰性电解质，活性极低，不易发生吸附作用。

图 9.4 是硝酸盐在蒙脱土和高岭土上的吸附 pH 曲线以及酸改性处理黏土对其影响。结果表明硝酸盐在黏土矿物上的吸附能力远远小于磷酸盐，其最高吸附百分率＜6%，不同黏土种类以及酸改性处理等因素对其影响都不大。硝酸盐是一种极稳定的阴离子，难以与黏土表面上的官能团发生化学吸附作用，与之作用主要靠以下两种方式进行。

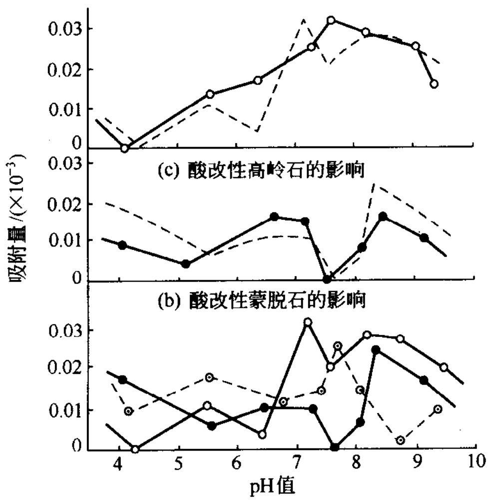



图 9.4 硝酸盐在蒙脱土和高岭土上的吸附 pH 曲线以及酸改性处理黏土对其影响（吸附量以氮计算）

○—高岭石；●—蒙脱石；⊙—硅藻土；虚线表示未给经酸改性的黏土矿物

① 静电作用：$\equiv S{-}OH_2^+ + NO_3^- \Longleftrightarrow \equiv S{-}OH_2^+ \cdot NO_3^-$

② 氢键作用：$\equiv S{-}OH + NO_3^- \Longleftrightarrow \equiv S{-}OH \cdots O{-}NO_2^-$

相对而言，前者大于后者。所以，硝酸盐只能在低 pH 值与带正电的矿物表面发生吸附作用（Hingston，1985 年），通常可以忽

略该作用。比较而言，天然水中磷酸盐的含量是通过在河流、湖泊的沉积物中所进行的吸附-解吸反应和氧化还原控制的（Garrell et al，1977 年；Shukla et al，1971 年）。而硝酸盐含量却取决于生物因素而不是吸附作用（Hingston，1985 年）。

综上所述，利用黏土矿物去除赤潮生物的同时，可以通过吸附作用或通过覆盖在沉积物表面、阻止沉积物中磷酸盐的释放，来降低水体中磷的含量。但对硝酸盐则难以为之。换言之，黏土矿物对赤潮预防的主要作用之一是降低水体中磷的含量。

## 9.3 黏土矿物对赤潮生物细胞生长的影响

20 世纪 70 年代末日本首次在鹿儿岛试验场利用黏土矿物治理赤潮获得成功，之后许多学者围绕该方法的应用和机理进行了大量的研究和探讨，俞志明通过考察黏土矿物对赤潮生物生长速率的影响和藻毒素软骨藻酸的作用，探讨了黏土矿物对赤潮生物的抑制机理。

黏土矿物取自江苏吴县，经研磨、提纯、过筛，取 100 目以上者使用。软骨藻酸标准为加拿大国家海洋分析标准试剂。尖刺拟菱形藻取自于加拿大爱德华王子岛（Prince Edward Island），经加拿大贝德福海洋研究所纯化、分离，在 10℃，615$\mu$mol/($m^2$ · s) 白色荧光灯连续光照下，FE 培养液（Subba Rao，1988 年）中培养。当尖刺拟菱形藻母液生长至指数增长期时（约 7d），以 20∶1（培养液∶母液）分别接种于数个 1000ml 的锥形瓶中，加入不同浓度的黏土矿物，在 10℃，615$\mu$mol/($m^2$ · s) 白色荧光灯连续光照下，FE 培养液中，低转速连续搅拌下培养，定期分别测定细胞浓度、Chl. a 和细胞中的软骨藻酸。细胞浓度测定方法为：取 1 ml 藻液于浮游植物计数皿中，在倒置显微镜下计数。Chl. a 的测定方法为：取一定体积的藻液通过 25mm 的 GF/F 滤膜，将滤膜转移至具有 10ml 90%丙酮的具塞瓶中，在 0～4℃的冰箱中萃取 24～36h，用荧光方法测定（Subba Rao et al，1993 年）。软骨藻酸使用

FMOC 方法测定（Subba Rao et al，1988 年）。

### 9.3.1 尖刺拟菱形藻细胞生长速率模型

图 9.5 为尖刺拟菱形藻在不同黏土浓度下的生长曲线。图 9.5 表明其细胞生长规律与海洋其他微藻相似，生长曲线主要由三部分组成：延缓期、指数增长期和静止期，与 GOmpertZ（ZWietering et al，1990 年）描述的菌类生长模型相似。根据该模型，细胞增长与时间的关系可定量表达为：

$$y=a\exp[-\exp(b-ct)] \quad (1)$$

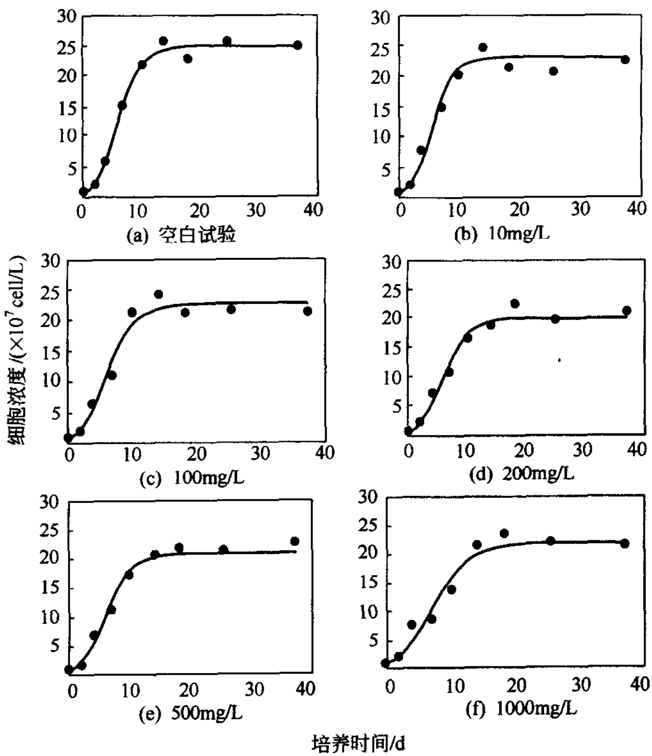



图 9.5 尖刺拟菱形藻在不同黏土浓度下的生长曲线

（实心圈为实验值，实线为模型计算值）

这里 $y=-\ln(N_t/N_0)$，其中，$N_t$，$N_0$ 分别为细胞在 $t$ 和初始时刻的浓度；$t$ 为时间；$a$，$b$，$c$ 分别为与实验条件、细胞种类等有关的参数。

分别对方程（1）左右两边求时间导数，得：

$$dy/dt=ac\exp[-\exp(b-ct)]\exp(b-ct) \tag{2}$$

方程（2）即为描述细胞生长与时间关系的速率方程。由方程（2）可分别求得细胞最大生长速率：

$$V_{max}=ac/e \tag{3}$$

式（3）中 e 为自然对数底数 2.718。
和达到最大速率所需时间：

$$t_{max}=b/c \tag{4}$$

### 9.3.2 黏土浓度对尖刺拟菱形藻细胞生长的影响

采用低速、连续搅拌的培养方法，使黏土矿物对细胞生长的絮凝影响降至最低程度。由不同黏土浓度下细胞生长实验（图 9.5）可见，随着黏土浓度的增加，黏土矿物并未能有效地抑制尖刺拟菱形藻细胞的增长，基本保持原有的生长特征。该结果难以支持黏土体系是通过溶出的 $Al^{3+}$ 离子来抑制赤潮生物细胞生长的观点。

根据上述尖刺拟菱形藻细胞生长速率模型，对实验数据进行非线性拟合，分别求得上述参数 $a$，$b$，$c$，建立不同实验条件下的细胞生长模型。其模拟曲线见图 9.5。

由图 9.5 可以看出，该实验体系基本符合 Gompertz 方程，其空白试验（未加黏土）的相关系数达 0.999。随着黏土浓度的增加，该符合程度逐渐降低（见相关系数的变化），表明黏土的加入或多或少地影响了细胞的正常生长。由细胞最大生长速率的变化更能反映这种影响作用，不同黏土浓度培养体系下的尖刺拟菱形藻细胞最大生长速率见图 9.6：在黏土浓度较低（≤10mg/L）的实验条件下，尖刺拟菱形藻的最大生长速率基本保持不变（0.53～0.55/d）；随着黏土浓度的增加，该生物细胞的最大生长速率逐渐降低，其程度也随黏土量的增加而增大。作者认为这种影响主要是由于黏土的加入导致光照效应降低所致。Mayers（1962 年）对实

验室一次性培养（batch culture）下的藻细胞密度与有效光照的关系研究表明：在低细胞密度时，细胞间并不影响对入射光的吸收；但当细胞密度较高时，细胞间的“遮荫效应”（mutual shading）将会对细胞的增殖产生负影响；在一定范围内，细胞生长速率常数与有效光密度成正比。根据该理论，在本实验体系中，由于黏土的加入将导致体系透明度的降低——产生“遮荫效应”。该效应在低黏土浓度下并不显著，但随着黏土量的增加而逐渐增大，从而导致细胞生长速率随着黏土浓度的增加而逐渐降低。

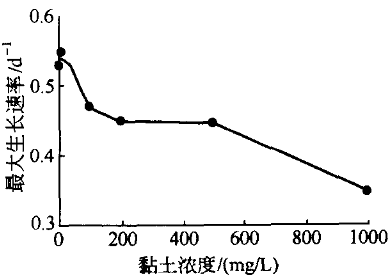



图 9.6　不同黏土浓度培养体系下的尖刺拟菱形藻细胞最大生长速率

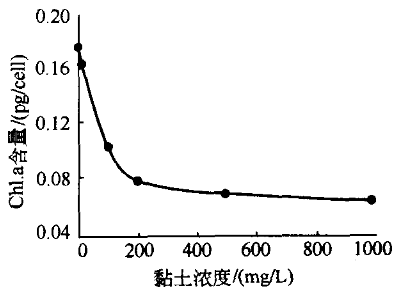



图 9.7　细胞 Chl. a 含量与培养体系中黏土浓度的关系曲线

图 9.7 是静止期（第 37 天）时不同培养体系中单位细胞 Chl. a 含量与黏土浓度的关系。图中表明，随着黏土量的增加，细胞 Chl. a 含量逐渐降低。从另一角度说明了黏土矿物对细胞光合作用的影响，与 Mayers 的观点相同。

### 9.3.3　黏土矿物对尖刺拟菱形藻分泌软骨藻酸的影响

软骨藻酸是一种神经性藻毒素，以前认为主要产自于某些红藻。1987 年加拿大科学家首次发现在该国东部生长的尖刺拟菱形藻也能产生软骨藻酸，并由此引发了 1987 年加拿大 Cardigan 湾三人死亡、逾百人中毒的软骨藻酸食物中毒事件（Subba Rao et al，1988 年）。

图 9.8 是尖刺拟菱形藻生长阶段与软骨藻酸生成的关系曲线，以及黏土浓度的影响。该结果表明，尖刺拟菱形藻在最初生长的

4d 里没有软骨藻酸生成；从第 4 天至第 10 天开始产生软骨藻酸，但数量极少，平均低于 0.012pg/cell；大量软骨藻酸生成主要发生在静止期，从第 10 天到第 25 天，软骨藻酸浓度急剧增高，可达 0.8pg/cell 以上，而后又趋于平缓。

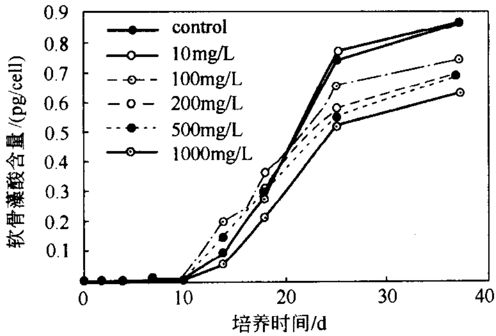



图 9.8　尖刺拟菱形藻生长阶段与软骨藻酸生成的关系曲线

当培养体系中加入黏土矿物后，软骨藻酸产生规律基本与空白实验相同。主要产生阶段也发生在第 10 天以后，但生成量随黏土浓度的变化有所改变：当黏土浓度较低时（10mg/L），黏土对软骨藻酸的生成影响不大，基本与空白实验相同；随着黏土浓度的增加，与空白实验相比，软骨藻酸生成量基本呈下降趋势。在实验浓度范围内，最大下降幅度可达空白实验的 1/3。

软骨藻酸是一种游离氨基酸。实验结果表明，该氨基酸主要是在细胞生长后期产生的，可能是藻细胞处在低代谢能力状态下，由其他氨基化合物转化而来。氨基酸是藻细胞体内一类重要化合物，其组成、结构和数量不仅与藻类的生长环境、营养状态有关，而且与藻类的光合作用、代谢作用紧密相联（Fowden，1962 年）。在低黏土浓度下，黏土对藻类生长环境、营养状态和光合作用影响极少，所以对软骨藻酸的生成没有较显著的影响。随着黏土浓度的增加，该影响明显增大，主要体现在：（a）对水体某些营养成分（如：$PO_4^{3-}$、$SiO_3^{2-}$、微量营养物质等）的吸附作用导致营养环境

的变化；（b）“遮荫效应”导致光合作用的降低。上述两种影响作用在细胞生长后期尤为显著。所以，实验结果表明黏土矿物对软骨藻酸生成的影响主要体现在细胞生长后期（第 20 天以后），与上述理论分析相一致。

## 9.4 柱撑黏土矿物对赤潮生物的絮凝作用

利用黏土矿物絮凝赤潮生物，抑制有害赤潮的发生是目前国际上较推崇的赤潮治理方法。俞志明等根据絮凝作用理论，系统研究了黏土颗粒与赤潮生物细胞间的静电作用和范德华作用，发现了一种絮凝作用较强的黏土种类，提出了黏土表面正电性有助于增强絮凝作用的表面改性理论。在此基础上，通过胶体化学方法，将黏土颗粒表面负电性改性为正电性。利用“柱撑”技术，可制备阳离子柱撑黏土矿物。因而柱撑黏土对赤潮生物有更强絮凝作用的黏土体系。

选用钙型蒙脱石，原样在水悬浮体中的 $\xi$ 电位为 $-27.5$mV。经提纯、研磨、改型（钠型）后，加入适量饱和 $AlCl_3$ 充分混合，调节适宜 pH 值使之在黏土层间域表面形成 Keggin 离子柱。在一定温度下，放入 $MgCl_2$ 溶液中，使 $Mg^{2+}$ 插入黏土矿物层间域中。并经老化、洗涤后制得阳离子镁型蒙脱石。藻种使用取自青岛上马镇对虾养殖池的赤潮异弯藻（*Heterosigma akashiwo*），使用前经分离、纯化，在室温、自然光下、f 培养液中培养，达到指数增长期后使用。

### 9.4.1 $Mg^{2+}$ 浓度及制备温度对黏土表面电性的影响

蒙脱土是一种 2∶1 型层状结构的黏土矿物，由于晶格缺陷、同晶置换、表面羟基等结构上的原因，其颗粒表面在水中呈负电性。而赤潮生物细胞表面也具有负电性质。所以为了提高黏土矿物絮凝赤潮生物的能力，改变其颗粒表面电性、制备阳离子黏土是关键。黏土颗粒层间域表面形成 Keggin 离子柱后，在一定条件下将 $Mg^{2+}$ 插入该 Al 层及黏土层间域中，导致黏土表面电性翻转，制成

阳离子黏土。

$Mg^{2+}$的插入是制备阳离子黏土的重要步骤，所以不同$Mg^{2+}$浓度将会对其表面电性有所影响。制备温度和镁离子浓度对蒙脱土颗粒表面电性的影响见图 9.9。图中表明黏土原样在水体中呈负电性，$\xi=-27.5mV$。经改性处理后，表面电性翻转，其翻转程度与$Mg^{2+}$浓度和制备温度有关。在 60℃条件下，当$Mg^{2+}$浓度为 $0.5mol\cdot L^{-1}$时，表面正电性达到最高，$\xi=14.1mV$。随着$Mg^{2+}$浓度的继续增加，表面正电性逐渐下降，并趋于稳定，$\xi\approx9mV$。当制备温度提高至 70℃时，黏土颗粒表面最高正电性出现在$[Mg^{2+}]=2mol\cdot L^{-1}$处，$\xi$电位达 24.5mV。随后，表面电位随着$Mg^{2+}$浓度的增加而下降，当$[Mg^{2+}]=8mol\cdot L^{-1}$时，$\xi$电位降至 12mV。

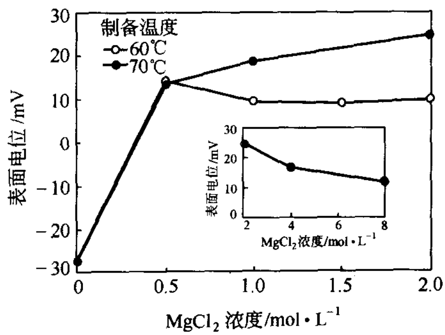



图 9.9　制备温度和镁离子浓度对蒙脱土颗粒表面电性的影响

上述结果表明，阳离子黏土表面正电性并不随溶液中$Mg^{2+}$浓度的增加而无限增大。根据图 9.9 中表面电位随着温度升高，其达到最高值的$Mg^{2+}$浓度也相应提高的实验结果，表明温度升高能使更多的$Mg^{2+}$有效地扩散到 Keggin 结构柱和黏土层间域深处，导致对应于最高$\xi$电位的$Mg^{2+}$浓度也相应增大。由此说明在该实验条件下，动力扩散仍然是$Mg^{2+}$插入的关键因素。但过多的$Mg^{2+}$将影响甚至破坏正常生长的晶粒结构，导致表面$\xi$电位的降低。所以又出现当$\xi$电位达到最高值后，随着$Mg^{2+}$浓度的进一步增高而

降低的现象。

### 9.4.2 阳离子黏土对赤潮生物的絮凝作用

图 9.10 为不同制备条件下的阳离子黏土对赤潮异弯藻的去除效率曲线。结果表明，改性后的蒙脱土较改性前其絮凝赤潮生物的能力有较大的提高。在制备温度 60℃，[$Mg^{2+}$]=0.5 mol·$L^{-1}$时，对赤潮异弯藻的去除率由改性前的 33.2%上升至 70.8%，提高了 1 倍多；随着 $Mg^{2+}$ 浓度继续增大，去除率变化不大。在 70℃的制备条件下，去除率在[$Mg^{2+}$]=1.5 mol·$L^{-1}$时达到最高值 87.7%，较改性前提高了近 2 倍；而后随着 $Mg^{2+}$ 浓度的继续增大而下降。当[$Mg^{2+}$]=8 mol·$L^{-1}$时，去除率下降至 74.1%。比较图 9.9 和图 9.10 不难发现其曲线形状有相似之处。进一步分析黏土颗粒表面正电性与去除率间的关系发现具有较好的正相关性，其相关系数 $R^2$=0.81，黏土颗粒表面正电性与去除赤潮生物效率的正相关关系见图 9.11。该结果表明黏土颗粒表面正电性是导致去除率提高的主要原因。

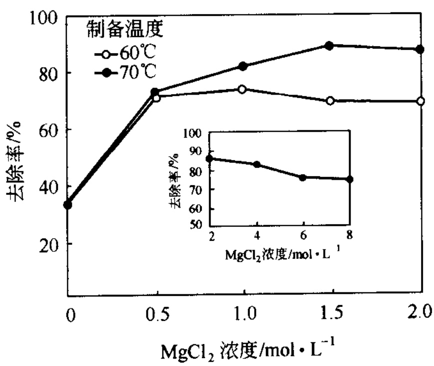



图 9.10 不同制备条件下的阳离子黏土（lg·$L^{-1}$）对去除赤潮异弯藻的影响

黏土颗粒与赤潮生物细胞间的静电作用能 $V_R$ 可表达为

$$V_R=\frac{\varepsilon r_a r_b(\psi_a^2+\psi_b^2)}{4(r_a+r_b)}\left\{\frac{2\psi_a\psi_b}{\psi_a^2+\psi_b^2}\ln\left[\frac{1+\exp(-\kappa H_0)}{1-\exp(-\kappa H_0)}\right]+\ln[1-\exp(-2\kappa H_0)]\right\} \quad (1)$$

式中，$a$，$b$ 分别表示黏土颗粒和赤潮生物细胞；$r_i$，$\psi_i$ 分别为粒子 $i$ 的半径和表面电位；$\varepsilon$ 为介质介电常数；$\kappa$ 为 Debye-Huckal 长度倒数；$H_0$ 为相互作用粒子间距。

在通常条件下，

$$\frac{2\psi_a\psi_b}{\psi_a^2+\psi_b^2}\ln\left[\frac{1+\exp(-\kappa H_0)}{1-\exp(-\kappa H_0)}\right]>\ln[1-\exp(-2\kappa H_0)] \qquad (2)$$

式（1）可变为

$$V_R\approx\frac{\varepsilon r_a r_b\psi_a\psi_b}{2(r_a+r_b)}\ln\left[\frac{1+\exp(-\kappa H_0)}{1-\exp(-\kappa H_0)}\right] \qquad (3)$$

在赤潮生物细胞 $b$ 种类不变的条件下，其静电作用能 $V_R\propto\psi_a$，证明了其相互作用与黏土颗粒的表面电位呈正相关关系，从理论上解释了柱撑黏土矿物对赤潮生物的絮凝作用。

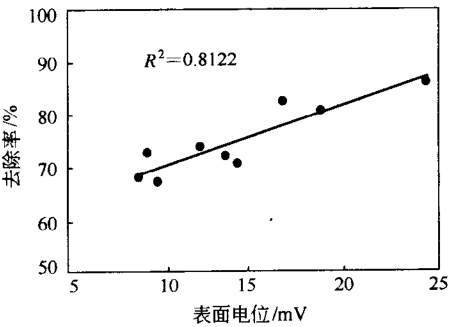



图 9.11　黏土颗粒表面正电性与去除赤潮生物效率的正相关关系

## 9.5　有机改性高岭石去除有害赤潮藻

近年来有害赤潮在世界范围内频繁爆发，已引起人们的广泛关注。研究防治赤潮的有效方法有利于保护海洋生态环境和人类健康。目前，赤潮的防治方法有很多种，但最具有推广应用前景的是黏土絮凝法。黏土矿物作为一种天然吸附剂被广泛研究，从实验室到养殖场，乃至天然海域均作了大量的实验。虽然用黏土矿物治理

赤潮具有成本低、对环境和非赤潮生物影响小等方面的优点，但因其溶胶性质差，迅速凝聚、沉淀赤潮生物能力偏低，量少时难以消除赤潮生物，所以在实际应用时必须大量撒播黏土，给大面积治理赤潮带来了原料量和淤渣量过大的问题。为此，各国学者展开了黏土改性增效研究，以期提高黏土矿物絮凝赤潮生物的能力。黏土有机改性研究近年来被广泛应用于环境修复中，特别是在水环境污染和土壤污染的修复研究中应用较多。利用有机改性黏土去除赤潮生物在国内外还是比较新颖的方法。曹西华等利用有机表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵对高岭土进行改性，并以常见于我国沿海的有害赤潮生物种——东海原甲藻（*Prorocent rumdonghaiense*）（又称具齿原甲藻，*Prorocent rum dentatum*）为目标生物，研究了有机黏土对该赤潮藻的去除作用，并对其机制进行了分析，该研究对于提高黏土法治理赤潮的效率具有重要参考价值。

### 9.5.1 HDTMAB 改性高岭土的除藻效果

通过 HDTMAB 阳离子改性后的高岭土具有明显的强除藻能力，改性与未改性高岭土去除东海原甲藻效果比较见图 9.12，当Ⅲ号有机高岭土用量为 $0.01g \cdot L^{-1}$，24h 后去除藻细胞率达 70% 左右，相同浓度的原土对赤潮生物没有去除效果，也没有显示出对赤潮藻生长的抑制作用，藻细胞浓度相对变化率为（－5.55±

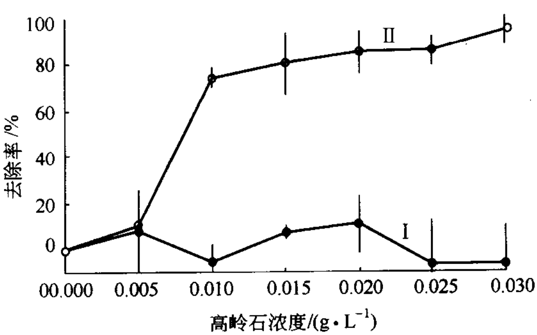



图 9.12 改性与未改性高岭土去除东海原甲藻效果比较

Ⅰ—未改性原土；Ⅱ—有机改性后的高岭土

5.87)%。这说明通过改性后的高岭土对赤潮生物的去除能力与原土相比有质的改变。

### 9.5.2 HDTMAB用量对有机改性高岭石除藻效果的影响

图9.13为不同HDTMAB用量的有机改性黏土及其脱吸附HDTMAB对东海原甲藻的去除效果，该实验结果表明，在对高岭土进行有机改性时，HDTMAB的用量能够显著影响改性后黏土的除藻效率，改性后的除藻能力随HDTMAB用量的增加而显著增强，在有机黏土浓度为0.01g·L$^{-1}$条件下，较高HDTMAB用量改性的Ⅳ号土与较低HDTMAB用量改性的Ⅰ号土的除藻率分别为95%和13%，两者相差约8倍。

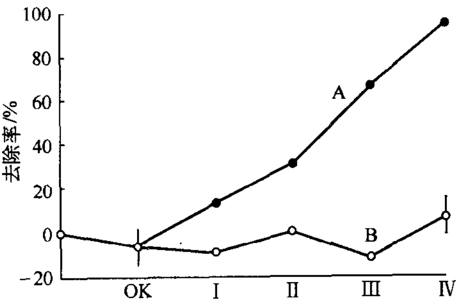



图9.13 不同HDTMAB用量的有机改性黏土及其脱吸附HDTMAB对东海原甲藻的去除效果

A—有机高岭土；B—有机高岭土中脱吸附的HDTMAB；OK—原土

Xu等研究表明，当有机土中的HDTMAB含量大于1cmol·g$^{-1}$时，在反复洗涤条件下，该有机表面活性物具有一定的脱吸附性。HDTMAB具有灭杀赤潮藻细胞的能力。为了进一步验证上述实验中是否存在脱吸附季铵盐分子对东海原甲藻的作用，我们利用相同量有机黏土中脱吸附的HDTMAB去除东海原甲藻。实验结果表明，当改性有机表面活性剂的用量低于0.5cmol·g$^{-1}$（Ⅳ号土）时，在水体中脱吸附的HDTMAB对于有机土去除赤潮生物没有明显贡献（图9.13），说明有机黏土对东海原甲藻去除作用源于HDTMAB与黏土的结合体。

### 9.5.3 HDTMAB 提高高岭石除藻能力的机理

黏土颗粒粒径小于 75μm，东海原甲藻细胞约 10～20μm，根据胶体化学原理，若要使胶体分散体系内的悬浮颗粒脱稳沉降，可以通过增加粒子间的 Van der Waals 吸引力或降低颗粒表面双电层的静电排斥作用力来实现。通常，黏土颗粒和海水中的藻细胞表面都带负电，根据俞志明等提出的提高黏土去除赤潮生物能力的黏土表面改性理论，黏土表面改性旨在降低黏土粒子与藻细胞间的静电斥力，增加黏土颗粒与赤潮生物细胞间的桥联作用。

根据 Xu 等的研究，利用有机阳离子表面活性剂 HDTMAB 改性黏土矿物可以使黏土颗粒的表面电性反转，当有机表面活性剂用量超过黏土的阳离子交换量（CEC）的 0.5 倍时，黏土颗粒表面电性将转为正值。实验所用高岭土的 CEC 为 0.14cmol·$g^{-1}$，Ⅳ号有机土有机改性用量恰好为 0.5CEC。实验结果表明，Ⅳ号土在所试黏土中的除藻效率是最高的，在用量为 0.01g·$L^{-1}$时，对东海原甲藻的去除率为 95%。该实验结果与上述理论或实验模型相符，吸附在黏土上的 HDTMAB 能够降低黏土颗粒与藻细胞间的静电斥力，增加黏土颗粒与藻细胞之间的吸附作用，提高黏土去除藻细胞的能力。

另外，Boyd 等的研究表明，吸附在黏土颗粒表面或置换在黏土片层结构之间的 HDTMAB 分子的稳定状态是带正电的氮原子尽可能贴近黏土颗粒表面或晶内呈负电性的部位。因此，季铵盐分子在黏土表面通常以带正电的氮原子压缚小分子（甲基）靠紧黏土表面、分子中长脂肪链远离黏土表面的形式排列。这种排列方式会在有机黏土表面形成许多长分子链的有机“触角”，因此颗粒的有效碰撞半径大大增加，从而增加了与水体中藻细胞的有效碰撞，即增加了黏土颗粒与赤潮生物细胞间的桥联作用。除上述原因外，根据我们以前对赤潮异弯藻的研究结果发现。游离的 HDTMAB 季铵盐分子能在低浓度下抑制赤潮藻细胞的光合作用，降低其活性，破坏藻细胞内的类膜质结构，具有很强的灭杀赤潮藻细胞的能力。根据季铵化合物这一特性，我们认为，与黏土结合后的 HDTMAB

分子也应有相似的性质，当黏土颗粒与藻细胞碰撞时，吸附在有机黏土颗粒表面的大量 HDTMAB 分子，会很快地“毒杀”藻细胞，造成具有浮游能力的藻细胞活性降低，容易被有机黏土颗粒表面的强亲脂性的脂肪链吸附，从而大大提高有机黏土颗粒与藻细胞之间的有效碰撞率，导致有机黏土对藻细胞吸附去除效率增高。

## 9.6 高岭土与蒙脱石对各种赤潮生物去除能力的比较

图 9.14、图 9.15 分别表明高岭土和蒙脱土对中肋骨条藻（*Skeletonema costatum*）、微型原甲藻（*prorocentrum minimum*）和夜光藻（*Noctiluca scintillans*）的去除能力。结果表明高岭土对上述各种赤潮生物的去除能力均高于蒙脱土，甚至高于酸改性蒙脱土体系；如其对夜光藻的去除率高于蒙脱土近两倍，高于酸改性蒙脱土 20%，该实验结果过去尚未见报道。

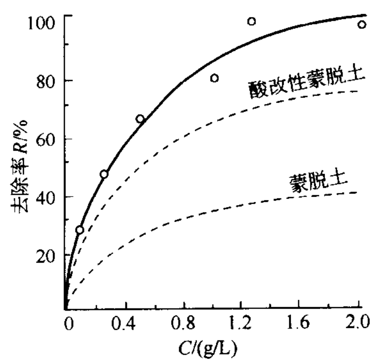



图 9.14 不同高岭土浓度对去除夜光藻影响及与蒙脱土体系、酸改性蒙脱石体系的比较

pH=8.2，20℃

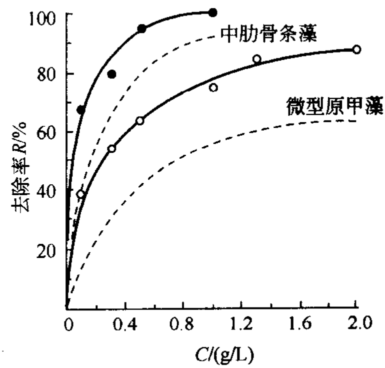



图 9.15 不同高岭土浓度对去除中肋骨条藻和微型原甲藻的影响及与蒙脱土体系的比较

pH=8.2，20℃

高岭土多为空心管状，表明该高岭土的主要成分为埃洛石或变

埃洛石。该组分由于四面体片和八面体片的单胞尺寸不相同，并且层间含有水分子层，所以其单位层内产生应变，导致弯曲，形成空心管状。因此，该高岭土有较大的表面张力和比表面。蒙脱土与之不同，由于是三层结构，上下两片中氧原子的拉伸作用克服了层内应变，其晶体仍呈片状。通常以团状或花絮状聚集体形式存在。

根据絮凝作用理论，黏土颗粒与赤潮生物细胞的作用主要有范德华作用和静电作用。

### 9.6.1 范德华作用

范德华作用是粒子间的吸引作用，其大小与粒子间距离的六次方成反比：

$$V_A = A\iint \frac{\mathrm{d}v_1 \mathrm{d}v_2}{L^6} \tag{1}$$

其中，$A$ 为 Hamaker 常数；$L$ 为粒子间距；$\mathrm{d}v_1$ 和 $\mathrm{d}v_2$ 分别是颗粒 1 和 2 的体积变量。

对于黏土颗粒与赤潮生物细胞上任意一质点的范德华作用，可由上式简化得：

$$V_A = A\iint \frac{\mathrm{d}v}{L^6} \tag{2}$$

对于上述管状高岭石体系，由式（2）对其体积积分得：

$$V_{A_k} = A_k \cdot \frac{\pi}{4}\left\{\frac{1}{R^2}\left[\frac{H_0}{R^2+H_0^2}+\frac{1}{R}\mathrm{arctg}\,\frac{H_0}{R}-\frac{H_0+h}{R^2+(H_0+h)^2}-\frac{1}{R}\mathrm{arctg}\,\frac{H_0+h}{R}\right]+\frac{1}{r^2}\left(\frac{H_0}{r^2+H_0^2}+\frac{1}{r}\mathrm{arctg}\,\frac{H_0+h}{r}-\frac{H_0+h}{r^2+H_0^2}-\frac{1}{r}\mathrm{arctg}\,\frac{H_0}{r}\right)\right\}$$

其中，$H_0$ 为黏土颗粒与细胞上质点的距离；$h$ 为空心圆柱形颗粒的长度；$R$ 为圆柱外半径；$r$ 为圆柱内半径。

对于蒙脱土颗粒，假设为球形，同理可得：

$$V_{A_m} = A_m \cdot \frac{\pi}{2}\left[\frac{1}{3H_0^3}-\frac{1}{2(H_0+r)H_0^2}-\frac{1}{3(H_0+2r)^3}+\frac{1}{2(H_0+r)(H_0+2r)^2}\right]$$

其中，$r$ 为球形颗粒半径。

上式中 $A$ 值因黏土颗粒的结构和性质不同而异，高岭土近似为 $20\times10^{-20}$J，蒙脱土则近似为 Si—O 表面，取为 $6\times10^{-20}$J。黏土颗粒距细胞表面越近，吸引作用越强，其变化呈指数递增。由于高岭土具有较高的 $A$ 值和产生较强吸引作用的几何因子，所以高岭土对生物细胞的吸引作用始终高于蒙脱土体系。由此可见，颗粒形状也是影响絮凝作用的一个因素。利用上述公式可寻找较适宜的几何因子，这时实际应用具有指导作用。

### 9.6.2 静电排斥作用

静电排斥作用是影响黏土颗粒絮凝赤潮生物的又一重要因素。在海水条件下，黏土颗粒表面带有净负电荷。电泳实验证明蒙脱石（$\xi=-29.78$mV）较高岭土（$\xi=-19.42$mV）带有更多的表面负电荷，这是由于两者在结构和性质等方面的差别所致：在高岭土类黏土的铝八面体层和边缘处极易发生铝-氧键的断裂、水化反应，即使在弱碱性溶液中（pH≤9），高岭土表面边缘处也带有正电荷。从而减弱了高岭土颗粒的表面负电性。由于海水中赤潮生物细胞表面呈负电，可以证明蒙脱土颗粒与赤潮生物的静电排斥作用 $V_R$ 远远高于高岭土体系。

根据 DLVO 理论 $V=V_A+V_R$，高岭土对赤潮生物细胞的絮凝作用高于蒙脱土体系。由此可见，上述两种作用导致高岭土具有更强的絮凝赤潮生物细胞的能力，与实验结果完全一致。

### 9.6.3 溶液 pH 值及高岭石酸改性对去除赤潮生物的影响

溶液 pH 值对高岭土去除微型原甲藻的影响见图 9.16，溶液 pH 值对高岭土去除夜光藻和中肋骨条藻的影响见图 9.17。对于中肋骨条藻和夜光藻体系，去除率 $R$ 随 pH 值的增加，开始时逐渐降低、达到最低点后又逐渐增高，整个曲线呈 V 形；而对于微型原甲藻体系则只呈降低趋势。上述变化规律与蒙脱土体系完全相同，主要是由于 pH 值影响表面羟基的形态、导致黏土颗粒表面电位变化所致。

图 9.16、图 9.17 还表明经酸改性处理后的高岭土对其去除赤

潮生物能力的影响不大：对微型原甲藻体系略有提高，对夜光藻体系则有所下降。酸改性后的蒙脱土能大幅度提高絮凝赤潮生物细胞的能力，主要是由于：(a) 氢离子置换出的铝离子在蒙脱土颗粒表面形成带正电的多铝化合物，增加了黏土颗粒对赤潮生物细胞的吸附能力；(b) 氢离子能置换出蒙脱石中大量的可溶性钙、镁等金属离子，提高了蒙脱土颗粒在水介质中的分散性。

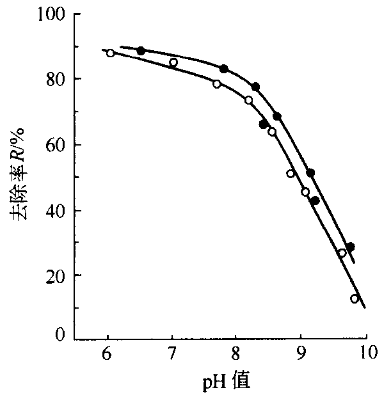



图 9.16 溶液 pH 值对高岭土去除微型原甲藻的影响

•—酸改性高岭土；○—未改性高岭土

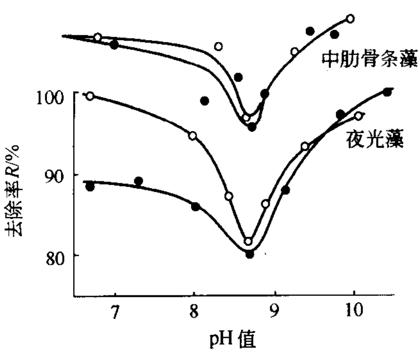



图 9.17 溶液 pH 值对高岭土去除夜光藻和中肋骨条藻的影响

•—酸改性高岭土；○—未改性高岭土

高岭土是 1∶1 型结构的黏土，其结构单元的一面为铝-氧结构层，另一面为硅-氧结构层。酸改性处理对前者的表面性质改变不大，只对后者产生一些影响。所以，高岭土由于氢离子置换出铝离子、吸附于颗粒表面而对絮凝作用产生的影响将低于蒙脱土体系。从该方面考虑，经酸改性处理后的高岭土可以提高絮凝赤潮生物的能力，但并非像蒙脱土那样显著，如去除微型原甲藻实验所示。

与以上作用相反，由于该高岭土的单元层间含有水分子，层间键较弱，所以黏土颗粒在水中的分散性较好。酸改性处理会破坏这种结构，导致层间脱水、降低分散性能。该高岭土经酸改性后，比表面积降低了 13%。这种结构上的变化导致其絮凝能力的降低，如去除夜光藻的实验结果所示。

由此可见，以上两种截然相反的作用使酸改性处理对高岭土去除赤潮生物的能力改变极小。对不同藻类表现出略升（如微型原甲藻）或略降（如夜光藻）的不同变化趋势，可能是由于范德华作用和静电作用在高岭土对不同藻类的絮凝过程中的贡献不同所致。

# 10 黏土矿物材料对肥料养分的控释作用

## 10.1 引言

资源、环境和人口是 21 世纪人类社会持续发展面临的三大难题。人们已经从以耗费自然资源、破坏生态环境为代价来换取经济增长的生产方式中意识到其后果的严重性，空前的环境危机已经威胁到人类的生存与发展。各国政府在合理地控制人口增长、保持资源和环境这些与人类生存发展密切相关的问题上已达成了广泛的共识，在制定社会经济发展规划中，这些问题引起了前所未有的关注。面对日益严重的资源和环境危机，如何谋求人类与自然的和谐发展，使地球永远成为人类生存和发展的美好家园，避免灾难性后果和解决目前面临的问题，是重要而紧迫的任务。

化肥工业是国家重要的支柱产业，与国计民生关系极大。我国农业在 21 世纪将面临更大的挑战，在保持耕地总量（面积）动态平衡的条件下，必须为继续增长的人口提供更多数量和更高质量的农副产品和工业原料，与此同时，还要实现与环境资源的协调发展，即可持续发展。这一艰巨的战略目标对化肥工业提出了很高的要求。施肥是扩大物质循环、提高粮食产量和质量及保持土壤肥力所不可缺少的。肥料是粮食增产的重要保障，是“粮食的粮食”。国内外的实践业已证明，在所有的增产因子中只有施肥量与粮食产量呈直线相关关系（$R=0.9431$）。1981～1990 年间我国肥料对粮食产量的贡献率从 37％上升到 50％，随着高产品种的推广，粮食对肥料的依赖性将会越来越大。但是，肥料的利用率随施肥量的提高而降低。上海市农业科学院的试验表明，每公顷施氮肥 60kg、

120kg、180kg 时，早稻的氮肥利用率分别为 48.1%、45.4%和 30.0%；晚稻相应为 42.6%、35.0%和 26.1%。中国是一个高施肥量的国家，据联合国粮农组织（FAO）1994 年肥料年鉴统计，1993/1994 年度中国肥料总消费量 $2508\times10^4$t($N+P_2O_5+K_2O$)，占世界总消费量的 20.8%，居世界首位。大量提高化肥用量虽然能增加粮食的总产量，但由于肥料的利用率大幅度降低，使其利润率下降，不仅影响农民的收入，而且加剧了环境污染。因此科学平衡施肥、提高肥料的利用率对我国这样一个肥料消耗大国尤为重要。

我国化肥工业经过多年努力，已成为世界上化肥生产大国，但在产量与质量上仍未满足我国日益增长的需求。存在的主要问题是：化肥 N、P、K 产业结构不合理；复合肥比例极低，约为 10%；更突出的问题是，化肥利用率太低。我国肥料利用率氮肥为 35%，磷肥为 15%，钾肥为 40%，远低于发达国家。这不仅造成资源浪费，成本增加，而且在农田系统中损失的养分引起水体富营养化，大气温室效应（$N_2O$、$CH_4$、$CO_2$）。这种施用化肥产生的面源污染在不少地区已经相当严重，如滇池流域、巢湖流域、太湖流域、珠江水系等水体富营养化问题已受到国家和当地政府的高度重视，农田排放的 $N_2O$、$CH_4$ 等温室气体也引起国际舆论的强烈关注，如不采取有效的措施，后果将更为严重。因此，如何有效地提高肥料利用率，加大化肥的技术含量，研制高效、无污染的新型肥料已成为现代农业科学研究的重大课题。

在 1997 年《中国农业持续发展中的肥料问题》咨询专家组向国务院呈送的“我国化肥面临的突出问题及建议”报告中提到：解决问题的方法和对策之一就是要加强肥料的科研和肥效监控。从肥料学的发展趋势看，以控释技术为特征的控释肥料已成为今后肥料的发展方向，控释肥料将是现代农业实现清洁生产的重要保证。

平衡施肥是现代肥料科学研究中的一个重要内容，与作物高产、优质和肥效关系甚为密切。平衡施肥通常强调不同养分元素的

合适用量及其比例，是一种静态的横向平衡。而对一种养分来说，其供应强度在作物生长过程中的变化，与作物对养分的需求是否协调，是一种供求之间的动态平衡，对肥效有很大的影响。这一平衡与横向平衡不同，它着重于不同时间的供肥强度的变化与作物需求的平衡，是一种动态的纵向平衡。纵向平衡是平衡施肥概念的一个新发展，在横向平衡的基础上，进一步实现纵向平衡，才是对平衡施肥的全面理解。将平衡施肥的概念运用于肥料生产中，生产一种可根据作物生长不同时期的需肥量来调节其养分释放速率的肥料，称为控释肥料（controlled release fertilizer，CRF）。

控释肥料与普通化肥不同，它是一种对养分释放速度进行调节的、技术含量高的新型肥料，其养分释放速度可以通过物理、化学以及生物技术手段来调控，实现促释或缓释的双向调节，使肥料中营养元素的供应与作物对养分的需求基本同步，实现动态平衡。这一新肥料的研制，对减少养分的流失，提高肥料利用率及农业可持续发展具有重大的意义。因而，近几年来，控释技术作为高新技术在肥料领域发展很快。

目前，美国、西欧、日本、以色列均在大力发展控释肥料。1993年，美国控释肥产量为 $31.8\times10^4$t，西欧为 $8.1\times10^4$t，日本为 $7.8\times10^4$t。从世界上生产控释肥料的现状来看，已实现工业化生产的控释肥品种主要有：脲甲醛、聚合物包膜肥料及硫包膜尿素。国内20世纪60年代末至70年代，在李庆逵先生主持下研制了长效碳铵。80年代广州氮肥厂研制成功涂层尿素并在全国推广。80年代后期，郑州工业大学成功开发包裹型复合肥 Luxecote 及 Luxuriance，90年代该产品有了较大的发展，产品出口到美国、澳大利亚等国，而且1998年实现技术出口，在美国建厂工作已启动。近年来，中科院沈阳生态所开发的长效碳铵正在全国推广，并引起国际关注。综合国内外控释肥资料表明，全世界控释肥的年产量并不高，约为 $50\times10^4$t，近两年产量呈上升趋势，这与全球注重环保有关。因价格昂贵，控释肥主要施用于经济作物和高尔夫球场。目前，控释肥使用面不广、发展不快的原因：一是控释肥成本

高，主要是控释材料太贵；二是控释的养分单一，以控释氮肥为主，磷肥与钾肥控释肥甚少；三是只强调缓释，而忽视了促释，比如磷矿粉，需要对磷进行促释而非缓释。因此，研制控释肥料必须对以上三点有较全面的认识。对控释材料的选择，要从国情出发，注意另辟蹊径，发展中国特色的先进技术，只有这样，才能真正推动控释肥料普及，使之从庭院草坪走向农田。

控释肥料研究工作的开展，主要是为了提高化肥利用率，提高植物利用养分的效果。在广泛使用肥料的现代农业中，强调减少肥料损失，提高肥料利用率，不仅是农业生产自身的需要，也是环境保护的需要。在施入土壤的三种主要营养元素（N、P、K）中，氮的损失最大，平均为 30%～50%；磷虽然不易被冲淋，但由于其受土壤的固定作用，第一年施入土壤的磷量只有 10%～12%能被植物吸收，虽然土壤中的固定磷与肥料带入的磷能发生互换反应，使磷的利用率可能提高，但一般也只有 25%～50%。我国华南热带、亚热带地区广泛分布的红壤普遍存在着速效磷含量低和磷肥利用率低的问题，其中 80%的土壤缺磷，因此缺磷是限制华南红壤生产力的重要因素。由于磷矿是一种不可再生资源，储量有限，将在 90 年内耗尽。因而充分利用磷矿粉，尤其是工业利用价值低的中低品位磷矿，对我国农业具有十分重大的意义。

我国磷矿总储量相当丰富，但大多属低品位磷矿，不利于直接制成含速效磷高的商品磷肥，因而不能充分满足我国广大缺磷土壤对磷的迫切需求。世界上许多国家都长期使用磷矿粉作为磷肥，因为它加工简单、成本较低，并且有一定的肥效和后效。但磷矿粉除少数矿种肥效很高，可以同化学磷肥媲美外，多数磷矿粉的肥效都低于等量的化学肥料，同时由于其品位低，用量大，因而只适合离矿区不远的地方施用，也限制了磷矿粉的充分利用。如何充分提高低品位磷矿粉中磷的释放，使它的肥效接近或高于等量的化学磷肥，对于充分利用我国的磷矿资源具有重要的意义。同时我国的硫资源也相当紧缺，而全国的硫酸产量大约有 1/2 左右用于磷肥的生产，所以硫酸工业也制约着磷肥的生产，而这对于我国有限的硫资

源来说也是一个较大的负担。因此部分酸化磷肥（也称节酸磷肥）是磷矿粉直接利用的一个较好的途径，也是当前磷肥研究的一个热点。利用有机和无机（矿物）控释材料活化（促释）磷矿粉制备控释磷肥则是直接利用磷矿粉的又一新思路。

在控释材料方面，许多有机废物如城市污水处理厂、下水道的污泥或沟汊、湖底的淤泥、造纸厂排出的黑液、木质素等一方面严重污染环境，但另一方面它们又含有大量的活性物质和活性基团；非金属矿物如沸石、蒙脱石、蛭石等由于其特殊的晶体结构而使其具有独特的吸水性、可塑性、黏结性、强的离子交换性能和吸附性能，这些物质经不同的改性后能有效地吸附水体及土壤中的各种有利于农作物生长的营养元素从而能保持并调节土壤的肥效，特别适宜选作控释包膜材料。各种有机和无机（矿物）材料经过不同的活化改性后，其结构、物理化学性质都会发生很大的变化。正是由于其晶体结构的变化才使得它们对 N、P、K 等营养成分具有特殊的吸附作用，研究有机和无机（矿物）材料活化前后的结构变化是研究其控释机理的关键所在，也是我们筛选控释材料的依据。

在利用有机和无机（矿物）材料作为控释材料制备控释肥料的研究中，人们通常只注重采用包膜手段，而对非包膜控释肥的研究则未见报道。此外，人们往往过分侧重于制备控释肥料的工艺，同时由于缺乏对控释材料结构性能的深入理解，工作多在配方摸索和一些技术问题的解决，缺乏重大科技创新的研究基础。我们及时瞄准了这一介于土壤肥料学和矿物学之间，属于不同学科交叉的研究前沿，将有机和无机（矿物）材料的表面物理化学性质、结构的微观研究与土壤肥料学研究二者相沟通结合，采用非包膜技术，利用有机和无机（矿物）材料在一定的物理化学条件下与肥料养分进行均相反应，拓展了控释肥制备的理论、技术和工艺条件。其在土壤肥料学、植物营养学中发挥的促进作用将是十分巨大的。这一成果在产业化方面也有重大的应用价值。

本章在原有的黏土矿物学研究基础上以矿物表面物理化学为理论基础，通过对矿物表面性质、结构的系统研究，结合相关的土壤

肥料学、植物营养学参数测定，阐明有机和无机（矿物）控释材料的控释机理，为深入了解反应的整个过程及反应产物中 P、Si、Al、Ca 等元素的存在形式及其微结构的变化，对于提高肥料的利用率，降低物料及能源消耗，为合理开发利用丰富的非金属矿物资源、为城市污染物和废弃物的农业应用提供科学依据，并在土壤肥料学、环境生态学和矿物学学科之间架起一道相互交叉、渗透的桥梁。

## 10.2 有机和无机（矿物）控释材料

### 10.2.1 有机控释材料特征

#### 10.2.1.1 造纸黑液（木质素）

造纸黑液是制浆过程中产生的一种碱性高浓度有机废水，其治理利用一直是我国环境保护的一大难题。木质素是植物体内重要的组成物质，其在植物体内含量仅次于纤维素，约占植物重量的 20%～30%（张呵等，1992 年）。但在造纸工业中，木质素不能被利用，而是成为制浆黑液主要组分排入水体中。据统计，我国每年约有 $300\times10^4$t 以上的造纸黑液排入江河湖泊之中（范秀英等，1996 年），严重污染了环境。近年来，随着公众环境意识的提高和政府对环境污染治理力度的加大，我国造纸工业广泛开展了制浆黑液的综合治理。与其他治理手段相比，将造纸黑液进行农业资源化利用具有投入少、产出大；风险少、市场潜力大；科技含量高、易于产业化等优点，是使中小型造纸厂摆脱困境、扭亏为盈的必由之路。

木质素是由苯基丙烷单元通过醚键和碳-碳键连接而成的高分子化合物，具有三维空间网络结构。在造纸过程中，木质素大分子大部分已降解，从造纸黑液中分离出来的木质素一般由数个或数十个苯基丙烷单元组成，其结构单元具有较多的酚羟基、醇羟基、羰基、羧基等多种活性基团，因此具有较大的反应活性，表现出较强的螯合性能和胶体性能，特别适合作为非

包膜控释材料。

10.2.1.2 污泥

污泥是城市污水处理厂的固体废弃物，即污水在净化处理过程中产生的沉积物。作为各种来源污水的沉积物，城市污泥的成分比较复杂。生污泥的成分通常含有丰富的有机质和石英、高岭石、伊利石、斜长石等无机矿物以及丰富的 N、P、K 养分，但另一方面，它还含有重金属、病原体（细菌)、有机污染物等污染物。因此污泥是一种典型的有机-无机复合体，它具有较强的黏性、持水性和保水性等物理性质。

目前对污泥进行处置方法主要有卫生填埋、焚烧、深海投弃和农业利用等。前三种方法既浪费资源又侵占土地并可能造成对土壤和水体二次污染，且要花费大量的处置费用。而把污泥进行农用资源化处置，不仅容量大，对于减少肥料养分流失造成污染，保护生态环境，实现农业可持续发展有重要意义，是最为经济可行的处置方法。

我国对污泥的农业利用方面已有一定的研究基础，但无论是在研究深度还是农用实践方面，与外国相比仍存在一定的差距。将污泥用作控释材料，在国内外还鲜见报道。

### 10.2.2 无机（矿物）控释材料特征

黏土矿物最重要的结构特征就是由硅（铝）氧四面体片和金属-氧（羟基）八面体片构成的层状结构。黏土矿物层与层之间的几何空间称之为层间域。黏土矿物的层间域是一个良好的化学反应场所。它对土壤和水体中肥料营养元素及重金属元素和有机污染物（农药）有较好的吸附能力，是这些肥料营养元素及污染物良好的滞留场所。因此对高表面活性矿物层间域的研究可以更好地了解这些肥料营养元素及污染物质在环境中迁移、吸附、解吸和降解规律，不仅可为肥料、农药的使用技术提供指导，而且可为更好地制造控释肥料、控释农药及控制环境污染提供理论依据。常见的无机（矿物）控释材料有膨润土、蛭石、海泡石、坡缕石、沸石以及硅藻土等。

# 10.3 无机（矿物）缓释氮肥

## 10.3.1 有机和无机（矿物）改性（缓释）碳酸氢铵

氮肥的施用一直是农业增产的关键，然而普遍氮肥施入土壤后经挥发、淋溶和反硝化损失高达70%，这种巨大的浪费及其对环境、水质的污染已引起普遍关注。碳酸氢铵在我国氮肥中占50%以上，年产量近$5000\times10^4$ t（赵其国，1997年）。但是碳酸氢铵具有易挥发、肥效快、肥效期短，氮素利用率较低等特点。因此，提高碳酸氢铵中氮素的利用率，减少挥发损失，延长肥效期，减少环境污染已成为我国氮肥研究领域的一大热点（高俊文，1991年；曹洪志，1998年）。提高化肥氮素利用率有多种途径，通常是添加硝化抑制剂和脲酶抑制及应用包膜技术制造控释氮肥等。也有人应用DCD（氰基胍）作为氨稳定剂制成长效碳酸氢铵以提高氮素的利用率（许秀成等，1996年）。我们利用无机矿物控释材料对碳酸氢铵进行改性，制成改性碳酸氢铵，在盆栽试验中显示了较好的肥效。

### 10.3.1.1 试验材料

改性碳酸氢铵是在普通碳酸氢铵的生产工艺中分别加入一定比例的有机改性剂A、无机矿物改性剂B后制得的，简称为GXTAⅠ、GXTAⅡ。供试土壤为华南农业大学菜地赤红壤，供试赤红壤的理化性质见表10.1。

**表10.1 供试赤红壤的理化性质**

| 土壤类型 | 采样地点 | 母质类型 | pH值 | 有机质/(g/kg) | 全量/(g/kg) | | | 速效/(mg/kg) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 氮肥(N) | 磷肥($P_2O_5$) | 钾肥($K_2O$) | 碱解(N) | 磷肥($P_2O_5$) | 钾肥($K_2O$) |
| 赤红壤 | 广州石牌 | 花岗岩 | 5.7 | 35.2 | 1.7 | 0.27 | 5.30 | 72.58 | 4.73 | 8.50 |

### 10.3.1.2 试验处理

盆栽试验设4个处理，4次重复，其中CK1为施予改性碳

酸氢铵等重量的纯碳酸氢铵的对照处理，CK2 为施予改性碳酸氢铵等 N 量的纯碳酸氢铵的对照处理，其余 3 个处理分别为 GXTAⅠ、GXTAⅡ、GXTAⅢ。每盆装风干土 2kg，$K_2O$、$P_2O_5$ 施肥量均为 $150\times10^{-6}$/kg 土，CK1 施纯碳酸氢铵量为 1.94g/盆，CK2 施纯碳酸氢铵量为 1.76g/盆，其余 GXTAⅠ、GXTAⅡ、GXTAⅢ均施 1.94g/盆，N、P、K 均作基肥施放。盆栽作物为竹叶菜，于 1999 年 6 月 18 日播种，每盆 5 株，7 月 9 日收获第一造，称鲜重。7 月 11 日补施追肥 $P_2O_5$、$K_2O$ 100mg/kg 土，7 月 30 日收获第二造，称鲜重。

淋溶实验共设 6 个处理，2 次重复，共进行 9 次，前后两次时间间隔为 3d。其中 CK0 为不加肥料的赤红壤（与盆栽用土相同）对照处理，CK1、CK2、CK3 分别为加与改性碳酸氢铵等重量的纯碳酸氢铵、与改性碳酸氢铵等 N 量的纯碳酸氢铵、长效碳酸氢铵（DCD 改性，中科院沈阳应用生态研究所提供）的对照处理，其余两个处理分别为 GXTAⅠ、GXTAⅡ。CK1 称取 1.00g 纯碳酸氢铵，CK2 称取 0.90g 纯碳酸氢铵，CK3 称取 1.00g 长效碳酸氢铵，GXTAⅠ、GXTAⅡ各称取 1.00g 相应改性碳酸氢铵，与 400g 风干过 0.3cm 筛的赤红壤充分混匀后装入塑料杯中，土壤表层用滤布覆盖，上铺 40g 薄层石英砂防止土壤龟裂。首先用 200ml 去离子水将石英砂及土壤湿润。然后每次用 100ml 去离子水淋溶，1d 后收集淋溶液，用碱解法测定其 N 浓度。

10.3.1.3 盆栽试验结果

盆栽结果表明，第一造中两种改性碳酸氢铵在等重及等氮条件下均比对照普通碳酸氢铵增产，其中 GXTAⅠ对 CK1（等重条件）增产 5.55%，对 CK2（等氮条件）增产 8.26%；GXTAⅡ对 CK1（等重条件）增产 5.18%，对 CK2（等氮条件）增产 7.87%；第二造中 GXTAⅠ和 GXTAⅡ在等重及等氮条件下均比对照普通碳酸氢铵增产。改性碳酸氢铵盆栽生物量见表 10.2 和图 10.1。

表 10.2 改性碳酸氢铵盆栽生物量

| 编号 | 第一造 | | | 第二造 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 生物量/g | 较 CK1 增产 | 较 CK2 增产 | 生物量/g | 较 CK1 增产 | 较 CK2 增产 |
| CK1 | 40.00 | | 2.56% | 34.22 b | | 5.55% |
| CK2 | 39.00 | −2.5% | | 32.42 b | −5.26% | |
| GXTAⅠ | 42.22 | 5.55% | 8.26% | 43.86 a | 28.17% | 35.29% |
| GXTAⅡ | 42.07 | 5.18% | 7.87% | 41.32 a | 20.75% | 27.45% |

注：1. 表中数据的多重比较采用 SSR 法，$P=0.05$，表中同列数据中，具相同字母数据间无显著性差异。

2. CK1 为与改性碳酸氢铵等重量的对照处理；CK2 为与改性碳酸氢铵等 N 量的对照处理。

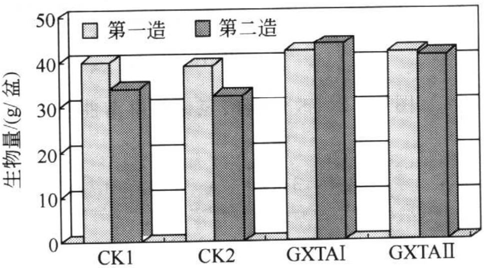



图 10.1 改性碳酸氢铵盆栽生物量示意

10.3.1.4 改性碳酸氢铵的淋溶实验结果

图 10.2 为改性碳酸氢铵的淋溶曲线。图中 CK0、CK1、CK2、CK3 分别为赤红壤、等重普通碳酸氢铵、等氮普通碳酸氢铵、长效碳酸氢铵（DCD 改性，中科院沈阳应用生态研究所提供）的淋溶曲线。可见 GXTAⅠ与 CK3 长效碳酸氢铵的淋溶曲线相似，其淋溶液的浓度变化趋势较平缓且始终保持较高的 N 溶出量。GXTAⅡ的淋溶曲线介于 CK3 和 CK1、CK2 之间。

10.3.1.5 改性碳酸氢铵的 X 射线衍射（XRD）分析

图 10.3 为普通碳酸氢铵和改性碳酸氢铵的 X 射线衍射图。普通碳酸氢铵的 X 射线衍射峰有三个特征峰 0.4047nm、0.3639nm 和 0.2996nm，其衍射强度分别为 47255cps、7138cps 和 29140cps。改性后碳酸氢铵的晶体结构发生了较大的变化，改性碳酸氢铵Ⅰ$d=$

0.4047nm 和 0.3613nm 附近两个衍射峰位置基本不变，只是衍射强度下降较多，为 8132cps 和 2183cps。0.3nm 附近衍射峰消失，同时出现 6 个新的衍射峰，改性碳酸氢铵Ⅱ $d=0.4033\text{nm}$ 附近衍

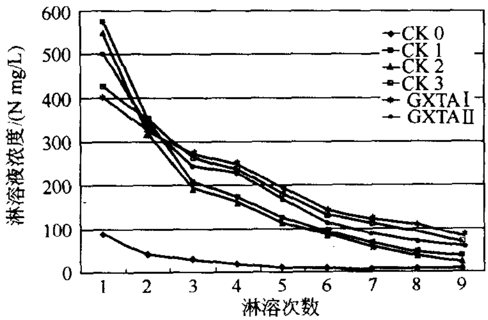



图 10.2　改性碳酸氢铵的淋溶曲线

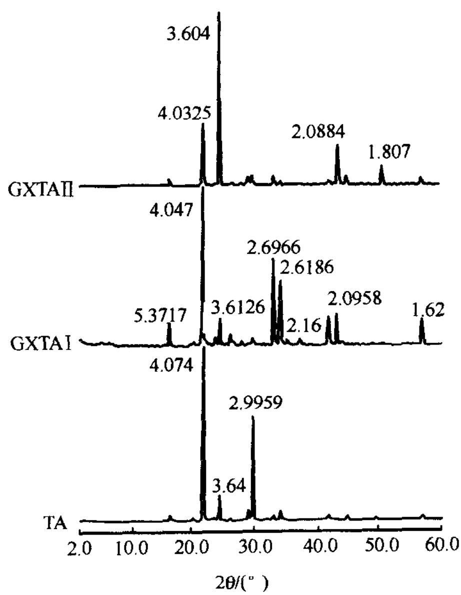



图 10.3　普通碳酸氢铵和改性碳酸氢铵的 X 射线衍射图

射峰强度也有所降低，$I=14806$cps，$d=0.3604$nm 附近衍射峰强度则明显增强，$I=42875$cps，而 0.3nm 附近衍射峰消失，在 $d=0.2088$nm 附近出现一新的衍射峰，强度为 9551cps。

10.3.1.6 改性碳酸氢铵的红外光谱（IR）分析

红外吸收光谱是研究物质吸收红外辐射的光谱现象，它是一种用于结构分析和化学组成分析的物理方法。20 世纪 50 年代以后在矿物，特别是黏土矿物的分析、研究领域逐步得到广泛的应用。红外吸收光谱是矿物波谱分析方法的一种，是由于分子中的振动能级或转动能级发生跃迁而产生的一种吸收谱，它反映了晶格内所有原子、分子及基团的振动行为。在一定条件下，某些简正振动主要取决于某一特殊的基团或化学键的特征振动。当基团或化学键所处的化学环境发生变化时，特征吸收频率及强度往往会发生变化，因此，研究这种频率及吸收强度的变化可获得基团或化学键所处的分子环境的变化信息。每一种物质［肥料养分、有机-无机（矿物）控释材料］都有自己的特征吸收带，此外，特征吸收峰的位置和强度除了与组成肥料的各原子质量和化学键的性质有关外，还和改性肥料的结构有关，所以红外光谱可以用于改性肥料的化学成键作用分析和物相鉴定。

图 10.4 为普通碳酸氢铵和改性碳酸氢铵的红外光谱。普通碳酸氢铵的红外光谱在高频区主要的吸收谱为 $3127cm^{-1}$、$2623cm^{-1}$，在中频区主要的吸收谱为 $1651cm^{-1}$、$1635cm^{-1}$、$1402cm^{-1}$，在低频区主要的吸收谱为 $1117cm^{-1}$、$1009cm^{-1}$、$983cm^{-1}$、$834cm^{-1}$、$705cm^{-1}$、$664cm^{-1}$。改性碳酸氢铵Ⅰ在高频区出现一新吸收谱 $3418cm^{-1}$，中波数区主要的吸收谱 $1651cm^{-1}$、$1634cm^{-1}$有所减弱，低频区的谱峰变化不大。改性碳酸氢铵Ⅱ在高频区也出现一新吸收谱 $3425cm^{-1}$，而在中频区主要的吸收谱 $1665cm^{-1}$、$1631cm^{-1}$、$1402cm^{-1}$，及低频区主要的吸收谱均有较大的减弱。

10.3.1.7 改性碳酸氢铵的差热及热重（DTA and TG）分析

热分析方法的种类很多，国际热分析协会（ICTA）把至今出

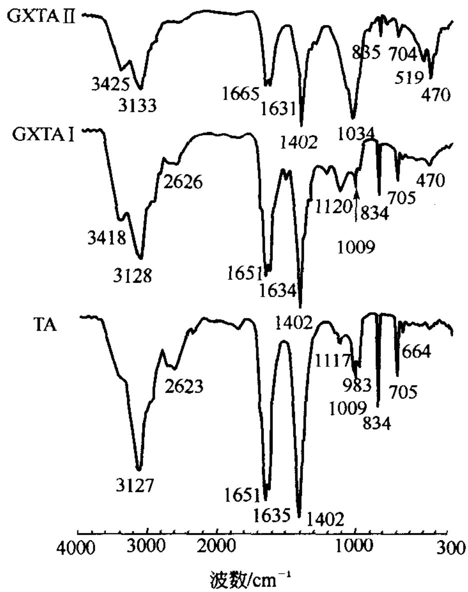



图 10.4 普通碳酸氢铵和改性碳酸氢铵的红外光谱

现的热分析方法归纳为九类十七种（R. C. Mackenize，1977年），在这些分析方法中，热重法（TG）、差热分析法（DTA）和差示扫描量热法是应用最广的热分析方法。差热分析法是应用最广的一种热分析方法，它是根据矿物在加热过程中所发生的脱水、分解、氧化、同质多象转变过程中所伴随的吸热或放热反应的温度及能量变化来鉴定和研究矿物的一种方法。

图 10.5 为普通碳酸氢铵和改性碳酸氢铵的差热及热重分析。从图中可知，普通碳酸氢铵的热分解温度为 153℃，加入有机改性剂后，热分解温度提高 26℃，而加入无机（矿物）改性剂后，热分解温度提高 30℃。

10.3.1.8 讨论

从 X-射线衍射来看，未经处理的碳铵其结晶度非常高，经改性后，由于有机-无机控释材料中各种活性位置与碳酸氢铵发生吸

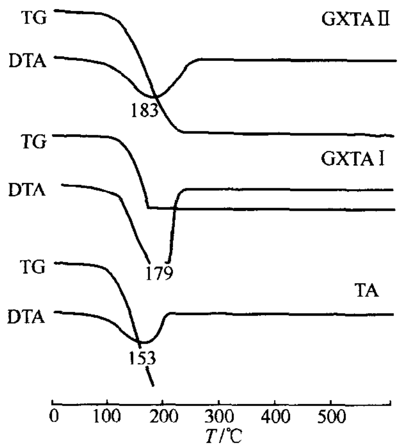



图 10.5 普通碳酸氢铵和改性碳酸氢铵的差热及热重分析

附、形成氢键或较弱的共价键，使之晶体结构发生了较大的变化，同时结晶度也有所下降。碳酸氢铵的红外光谱通常在高频区应为N—H 的伸缩振动，在中频区 1651 $cm^{-1}$、1635 $cm^{-1}$为 N—H 的弯曲振动，1402 $cm^{-1}$为碳酸氢根的简并振动，而低频区谱峰的归属则比较复杂，通常与碳酸根、碳酸氢根的衍生振动有关。改性碳酸氢铵Ⅰ在高频区出现一新吸收谱 3418$cm^{-1}$，改性碳酸氢铵Ⅱ在高频区也出现一新吸收谱 3425$cm^{-1}$，表明碳酸氢铵中的 N—H 与改性材料的表面具有成键作用，从而产生新的吸收谱峰。另外，从红外光谱图中还可以看出，改性碳酸氢铵Ⅰ在低频区的谱峰（与碳酸氢根的衍生振动有关）变化不大，说明改性碳酸氢铵Ⅰ中有机添加剂对碳酸氢根的影响较小。与此相反，改性碳酸氢铵Ⅱ在低频区主要的吸收谱有较大的减弱。说明改性碳酸氢铵Ⅱ中无机添加剂对碳酸氢根的影响较大，减弱了碳酸氢根的衍生振动。差热分析结果也进一步证实，改性碳酸氢铵的热分解温度比普通碳酸氢铵的热分解温度提高 30℃，说明有机-无机控释材料与碳酸氢铵反应后，使 $NH_4^+$ 与材料表面的键合作用增强，增强了 S≡N—H 的键性（S≡代表控释材料表面），增加了碳酸氢

铵的稳定性，从而延长了其肥效并提高了 N 的利用率。

### 10.3.2 无机（矿物）改性（缓释）尿素

氮肥的施用一直是农业增产的关键，然而普通氮肥施入土壤后经挥发、淋溶和反硝化损失高达 70%，这种巨大的浪费及其对环境、水质的污染已引起普遍关注。尿素是一种含氮量高、不挥发、肥效较快、肥效期较长的优质氮肥，到 1995 年在我国氮肥中占 40%以上。但尿素也有一些不足之处，如具有易淋溶和反硝化损失等特点。因此，提高氮素的利用率，减少淋溶损失，延长肥效期，减少环境污染已成为我国氮肥研究领域的一大热点。提高化肥氮素利用率有多种途径，通常是添加硝化抑制剂和脲酶抑制及应用包膜技术制造控释氮肥等。我们利用有机-无机（矿物）控释材料对尿素进行改性，制成改性尿素，在盆栽试验中显示了较好的肥效。

#### 10.3.2.1 试验处理

改性尿素是在普通尿素的生产工艺中分别加入一定比例的有机改性剂 A、无机矿物改性剂 B 后制得的，简称为 GXNSI、GXNSII。供试土壤为华南农业大学菜地赤红壤，其理化性质同改性碳酸氢铵盆栽用土（表 10.1）。

盆栽试验设 4 个处理，4 次重复，其中 CK1 为施与改性尿素等重量的纯尿素的对照处理，CK2 为施与改性尿素等 N 量的纯尿素的对照处理，其余两个处理分别为 GXNS Ⅰ、GXNS Ⅱ。盆栽每盆装风干土 2kg，$K_2O$、$P_2O_5$ 施肥量均为 150 mg/kg 土，CK1 施纯尿素量为 0.72g/盆，CK2 施纯尿素量为 0.65g/盆，其余 GXNS Ⅰ、GXNS Ⅱ 均施 0.72g/盆，N、P、K 均作基肥施放。盆栽作物为蕹菜，于 1999 年 6 月 18 日播种，每盆 5 株，7 月 9 日收获第一造，称鲜重。7 月 11 日补施追肥 $P_2O_5$、$K_2O$ 100mg/kg 土，7 月 30 日收获第二造，称鲜重。

淋溶实验共设 6 个处理，2 次重复，共进行 9 次，前后两次时间间隔为 3d。其中 CK0 为不加肥料的赤红壤（与盆栽用土相同）对照处理，CK1、CK2、CK3 分别为加与改性尿素等重量的纯尿素、与改性尿素等 N 量的纯尿素、德国产缓释尿素的对照处理，

其余两个处理分别为 GXNS Ⅰ、GXNS Ⅱ。CK1 称取 1.00g 纯尿素，CK2 称取 0.90g 纯尿素，CK3 称取 1.00g 德国产缓释尿素，GXNS Ⅰ、GXNS Ⅱ 各称取 1.00g 相应改性尿素，与 400g 风干过 0.3cm 筛的赤红壤充分混匀后装入塑料杯中，土壤表层用滤布覆盖，上铺 40g 薄层石英砂防止土壤龟裂。首先用 200ml 去离子水将石英砂及土壤湿润。然后每次用 100ml 去离子水淋溶，1d 后收集淋溶液，用碱解法测定其 N 浓度。

10.3.2.2　盆栽试验结果

盆栽结果表明，第一造中两种改性尿素在等重及等氮条件下均比对照普通尿素增产，其中 GXNS Ⅰ 对 CK1（等重条件）增产 23.9%，对 CK2（等氮条件）增产 39.26%；GXNS Ⅱ 对 CK1（等重条件）增产 15.64%，对 CK2（等氮条件）增产 29.96%。第二造中三种改性尿素在等重及等氮条件下也均比对照普通尿素增产。改性尿素盆栽生物量见表 10.3 和图 10.6。

**表 10.3　改性尿素盆栽生物量**

| 编号 | 第一造 | | | 第二造 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 生物量/g | 较 CK1 增产 | 较 CK2 增产 | 生物量/g | 较 CK1 增产 | 较 CK2 增产 |
| CK1 | 31.77 | | 12.38% | 25.19 c | | 2.4% |
| CK2 | 28.27 | −11% | | 24.60 c | −2.34% | |
| GXNS Ⅰ | 39.37 | 23.9% | 39.26% | 35.40 a | 40.53% | 43.9% |
| GXNS Ⅱ | 36.74 | 15.64% | 29.96% | 28.70 b | 13.93% | 16.67% |

注：表中数据的多重比较采用 SSR 法，$P=0.05$，表中同列数据中，具相同字母数据间无显著性差异。

10.3.2.3　改性尿素的淋溶实验

图 10.7 为改性尿素的淋溶曲线。图中 CK0、CK1、CK2、CK3 分别为空白赤红壤、等重普通尿素、等氮普通尿素、德国产缓释尿素的淋溶曲线。可见 GXNS Ⅰ、GXNS Ⅱ 与 CK3 德国产长效缓释尿素的淋溶曲线相似，其淋溶液的浓度变化趋势较平缓且始终保持较高的 N 溶出量。而 CK1、CK2 除了首次淋溶液浓度值最高之外，其余淋溶液浓度值均为最低。

10.3.2.4　改性尿素的 X 射线衍射（XRD）分析

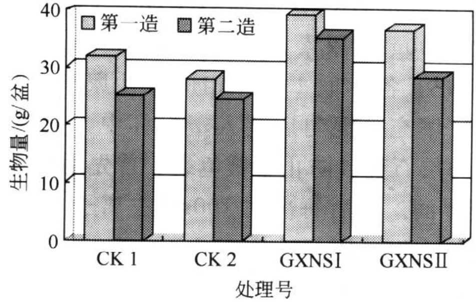



图 10.6　改性尿素盆栽生物量示意

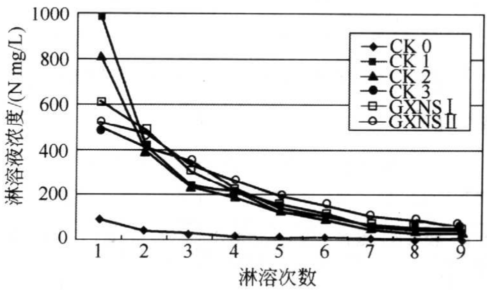



图 10.7　改性尿素的淋溶曲线

图 10.8 为普通尿素及改性尿素的 X 射线衍射图。普通尿素的 X 射线衍射峰有两个特征峰 0.4011nm（4.011Å）和 0.2815nm（2.815Å），衍射峰强度（$I$）分别为 64130cps 和 23568cps。其中 $d=0.4011$nm(4.011Å)的衍射峰有一分裂的侧峰，其 $d$ 值为 0.3976nm(3.976Å)，$I=23568$cps。改性后尿素的晶体结构也发生了变化，改性尿素Ⅰ特征衍射峰Ⅰ$d=0.3979$nm(3.979Å)，$I=17340$cps，特征衍射峰 2 强度降低，$d=0.2826$nm(2.826Å)，$I=3653$cps。改性尿素Ⅱ特征衍射峰Ⅱ$d=0.3972$nm(3.972Å)，$I=49220$cps，特征衍射峰 2 消失。

10.3.2.5　改性碳铵及尿素的红外光谱（IR）分析

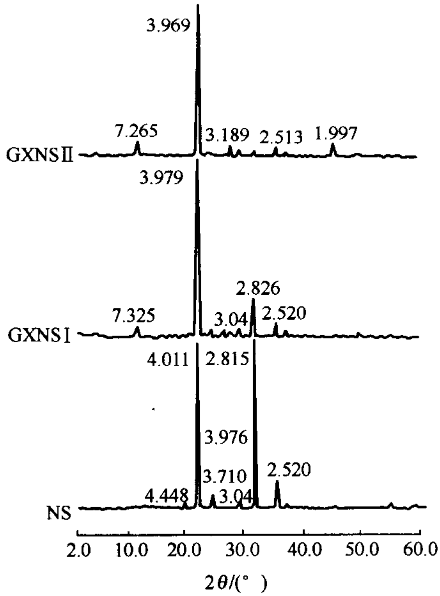



图 10.8　普通尿素及改性尿素的 X 射线衍射图

图 10.9 为普通尿素及改性尿素的红外光谱。普通尿素的红外光谱在高频区主要的吸收谱为 3437.5cm$^{-1}$、3348cm$^{-1}$，分别归属于尿素分子的 N—H 的反对称和对称伸缩振动，而 3259cm$^{-1}$则是尿素分子吸附水的羟基伸缩振动；在中频区主要的吸收谱为 1683.5cm$^{-1}$、1614.5cm$^{-1}$分别归属于伯酰胺的酰胺Ⅰ带和酰胺Ⅱ带。而 1466cm$^{-1}$则归属于尿素分子的 N—H 弯曲振动。在低频区主要的吸收谱为 1156cm$^{-1}$、1053cm$^{-1}$、1005cm$^{-1}$归属于尿素分子的 C—N 伸缩振动和 N—H 弯曲振动的共同作用结果，而 788cm$^{-1}$、717cm$^{-1}$、575cm$^{-1}$、561cm$^{-1}$则应归属于尿素分子的变形振动。GXNSⅠ在高及中频区主要的吸收谱基本未变。在低频区主要的吸收谱 1053cm$^{-1}$、1005cm$^{-1}$分别向高频区漂移至 1094cm$^{-1}$和1041cm$^{-1}$，而1156cm$^{-1}$、788cm$^{-1}$、717cm$^{-1}$、575cm$^{-1}$、560cm$^{-1}$也基本保持不变。GXNSⅡ在高频区主要的吸收谱基本未变，中频区

1403 $cm^{-1}$附近出现一小的吸收谱。在低频区主要的吸收谱为1155$cm^{-1}$，而1102$cm^{-1}$、1093$cm^{-1}$吸收谱趋于消失，其余吸收谱则基本保持不变。

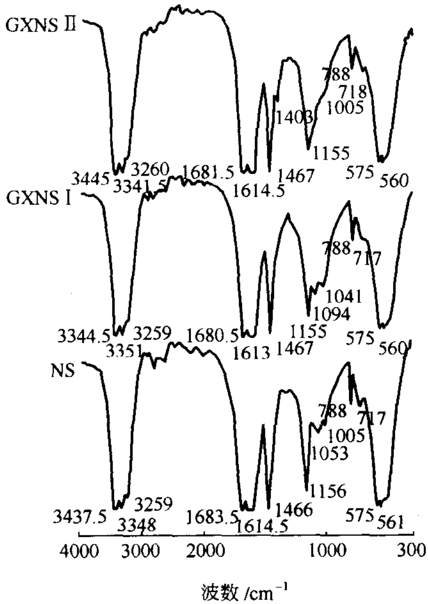



图 10.9 普通尿素及改性尿素的红外光谱

10.3.2.6 讨论

从X-射线衍射来看，未经处理的尿素其结晶度非常高，经改性后，由于有机-无机控释材料中各种活性位置与尿素发生吸附、形成氢键或较弱的共价键，使之晶体结构发生了较大的变化，同时结晶度也有所下降。尿素与改性剂作用后，其第二个特征衍射峰或者降低，或者消失，这一特征衍射峰应与其肥效有关。改性后，尿素的红外光谱在低频区有明显的变化，GXNSⅠ在低频区主要的吸收谱向高频方向漂移约40$cm^{-1}$，GXNSⅠ使用的改性剂是有机改性剂，其中的活性基团与尿素分子反应后增强了对—C—N—和—$NH_2$基团的化学吸附作用，从而使有机材料与尿素分子形成一

种弱键。而 GXNSⅡ在中频区 1403 $cm^{-1}$附近则出现一小的吸收谱，在低频区主要的吸收谱 1102$cm^{-1}$、1093$cm^{-1}$趋于消失，GX-NSⅡ选用的改性剂是无机黏土矿物改性剂，由于黏土矿物独特的晶体结构，同时黏土矿物层间域又是一个特殊的化学反应场所（吴平霄，1999 年)，尿素分子进入其层间域后受硅氧骨干静电场的极化作用（1102$cm^{-1}$、1093$cm^{-1}$吸收谱趋于消失），从而增强硅氧四面体片与尿素分子成键和吸附作用（1403 $cm^{-1}$附近出现一小的吸收谱）。GXNSⅠ和 GXNSⅡ的吸收谱发生变化表明有机-无机控释材料与尿素反应后，使 C—N 键和 N—H 键与材料表面的键合作用增强，达到增强了 S≡N—H 的键性（S≡代表控释材料表面）的效果，从而延长了其肥效并提高了 N 的利用率。

## 10.4 无机（矿物）促释磷肥

### 10.4.1 引言

我国土壤缺磷现象十分普遍，耕地有 67%缺磷，特别是红壤地区，由于土壤 Fe、Al 含量高，普通磷肥施入土壤极易被固定，有效性低，缺磷现象更加严重。在我国磷矿资源不足，品位较低的条件下，如何充分提高低品位磷矿粉中磷的释放，使它的肥效接近或高于同等量的化学磷肥，对于充分利用我国的磷矿资源具有重要的意义。解决这一问题的关键在于改进磷肥的性状，提高其在土壤中的抗固定能力，提高有效性。我们仿照湿法过磷酸钙生产工艺，利用有机和无机（矿物）改性材料活化（促释）磷矿粉在实验室条件下，研制出 3 种新型改性磷肥，其物理、化学性状均有较大的改变，在固磷性极强和有效磷含量极低的红壤上表现了较好的肥效，显示出良好的应用前景。

### 10.4.2 试验材料及处理

供试磷矿粉为云南昆阳磷矿粉，含磷 27.5%；98%浓 $H_2SO_4$ 为分析纯，添加剂包括一种有机添加剂 A，一种有机-无机复合添加剂 B 和一种无机添加剂 C。化学分析所用药品均为分析纯。盆栽

试验用普通过磷酸钙有效磷为16%（$P_2O_5$），尿素含氮46%，氯化钾含$K_2O$为60%，供试用玉米品种为超甜43号。供试土壤为花岗岩母质发育的旱地赤红壤，赤红壤的理化性质见表10.4。

**表10.4 赤红壤的理化性质**

| pH值 | 有机质/% | 全磷/(g/kg) ($P_2O_5$) | 速效磷/(mg/kg) ($P_2O_5$) | 各种无机磷含量/(mg/kg) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Al-P | Fe-P | Ca-P | O-P |
| 5.01 | 0.137 | 0.71 | 3.5 | 5.99 | 27.84 | 4.52 | 47.08 |

改性（促释）磷肥的制作：取添加剂A 20g与100g磷矿粉混匀，加水100ml，搅拌均匀，缓缓加入30ml浓硫酸，边加边搅拌，风干即制得改性磷肥Ⅰ。仿上法分别制得改性磷肥Ⅱ和改性磷肥Ⅲ，三种改性磷肥分别记为GXⅠ、GXⅡ、GXⅢ，以不加添加剂的处理得酸处理P肥，记为CKH。四种磷肥经20d后熟期后取样分析。

盆栽试验：设5个处理，3次重复，每盆装风干土1.5kg，N、$K_2O$施肥量均为0.225g/盆。处理1至处理5分别施普通过磷酸钙(记为SP)，CKH，GXⅠ，GXⅡ，GXⅢ，施用量均为0.65g/盆。盆栽玉米于1999年3月20日播种，每盆3株，1999年4月23日齐土剪下玉米苗，称鲜重，全生长期34d。

### 10.4.3 改性磷肥中有效磷，水溶性磷含量

过磷酸钙一般不仅要求其有效磷达到特定的指标（12%以上），而且要求水溶性磷占有效磷的80%以上。我们研制的3种改性磷肥及对照—酸处理P肥有效磷和水溶性磷含量，四种磷肥有效磷，水溶性磷含量见表10.5和图10.10。

**表10.5 四种磷肥有效磷，水溶性磷含量**

| 磷肥种类 | CKH | GXⅠ | GXⅡ | GXⅢ |
|---|---|---|---|---|
| 水溶性磷($P_2O_5$)/% | 16.62 | 15.77 | 13.88 | 13.99 |
| 有效磷($P_2O_5$)/% | 19.45 | 19.20 | 19.29 | 18.52 |
| 水溶磷/有效磷/% | 85.45 | 82.14 | 71.95 | 75.54 |

从表10.5可以看出，与酸处理P相比，3种改性磷肥水溶性磷有较大幅度的下降，分别降低5.1%、16.5%、15.8%。而有效

磷降低幅度不大（仅降低 1.3%、0.8%和 4.8%）。产生这一结果可能存在三方面的原因：一是由于加入添加剂使浓 $H_2SO_4$ 与磷矿粉反应的量相对减少，以致转化的结果使游离 $H_2PO_4^-$ 等减少；二是添加剂在反应过程中与磷结合，这种结合态水溶性弱但不失有效性；三是添加剂的加入使改性磷肥中磷的含量相对减少，全磷量降低。

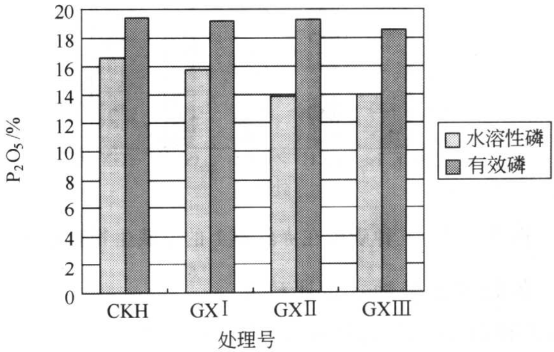



图 10.10　四种磷肥有效磷，水溶性磷含量示意

## 10.4.4　盆栽试验结果

### 10.4.4.1　各处理玉米生物量

磷在土壤中极易被固定而无效化，故一种磷肥的肥效并不决定于其本身的化学有效性而取决于其生物有效性。五种磷肥在赤红壤上的盆栽生物量见表 10.6 和图 10.11。

**表 10.6　五种磷肥在赤红壤上的盆栽生物量**

| 处　理 | | 普通 SP(CK1) | CKH | GXⅠ | GXⅡ | GXⅢ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 生物量(g/盆) | | 11.17 (c) | 12.20 (b) | 15.58( a) | 16.15(a) | 14.65( ab) |
| 生物量比较/(±%) | CK1 | | 9.22 | 39.48 | 44.58 | 31.15 |
| | CKH | −8.44 | | 27.70 | 32.38 | 20.08 |

注：表中数据的多重比较采用 SSR 法，$P=0.05$，表中同行数据中，具相同字母数据间无显著性差异。

表 10.6 中，CKH 较 CK1 生物量增加 9.22%，三种改性磷肥较 CKH 增加 20%以上，较 CK1 增加 30%以上。说明改性磷肥中的磷具有极高的生物有效性。

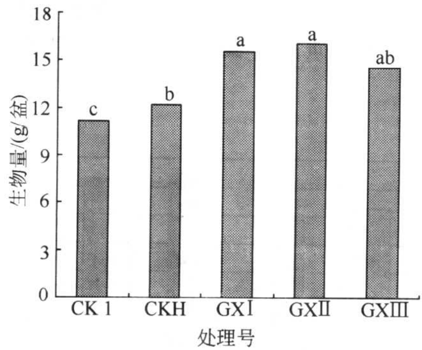



图 10.11 五种磷肥在赤红壤上的盆栽生物量示意

10.4.4.2 各处理玉米地上部吸磷量

表 10.7 和图 10.12 为各处理玉米地上部植株磷含量及其吸磷量。从表中和图中可以看出，处理 GXⅡ植株含磷量和吸磷量均为最高。其次为处理 GXⅢ和处理 GXⅠ。而施用普通过磷酸钙的处理 SP（CK1）地上部植株磷含量和吸磷量均为最低。

**表 10.7 各处理玉米地上部植株磷含量及其吸磷量**

| 处 理 | 普通 SP (CK1) | CKH | GXⅠ | GXⅡ | GXⅢ |
|---|---|---|---|---|---|
| 植株磷含量/% | 0.145(b) | 0.146 (b) | 0.155 (ab) | 0.164 (a) | 0.163 (a) |
| 吸磷量/(mg/盆) | 1.770 (b) | 1.825 (b) | 2.372 (a) | 2.493( a) | 2.135 (ab) |

注：表中数据的多重比较采用 SSR 法，$P=0.05$，表中同行数据中，具相同字母数据间无显著性差异。

## 10.4.5 改性磷肥的 X 射线衍射（XRD）分析

图 10.13 为磷矿粉及 5 种磷肥的 X 射线衍射图。从 X 射线衍射图谱可以看出，磷矿粉中低碳氟磷灰石的含量超过 80%，另含有不足 20% 的石英［三条特征衍射峰 0.42782nm(4.2782Å)、0.33532nm(3.3532Å)、0.184nm(1.84Å)］。磷灰石特征衍射峰

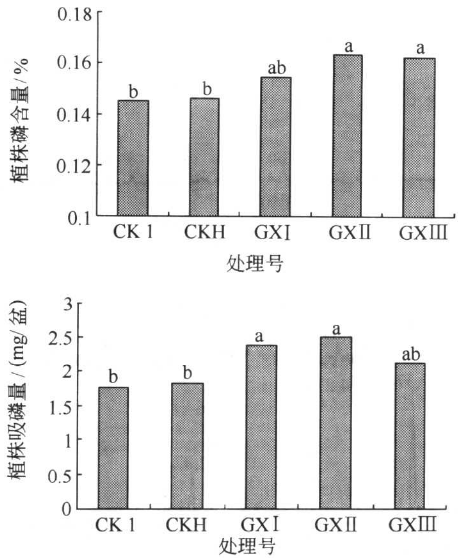



图 10.12　各处理玉米地上部植株磷含量及其吸磷量示意

2.80Å 的峰形与磷矿粉直接施用的效果有一定的相关。其有效磷的含量与衍射峰的强度成反比，与半高宽（FWHM）成正比，也即与结晶度成反比。但昆阳磷矿粉 2.8068Å、2.7813Å 衍射峰结晶度非常好，故不适合直接施用。经不同处理的改性磷肥的 X 射线衍射图谱有很大的差别，XRD 谱显示 CKH、GXⅠ、GXⅡ、GXⅢ等四种磷肥都含有 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$、$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$、石膏、石英等物质，在此我们只讨论 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 这两种不同形态磷的衍射特征。CKH 中的 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 出现了 7 条比较特征的衍射峰，分别为 1.1628nm（11.628Å）、0.5985nm（5.985Å）、0.4889nm（4.889Å）、0.3873nm（3.873Å）、0.368nm（3.68Å）、0.3336nm（3.336Å）、0.2998nm(2.998Å)。而 GXⅠ、GXⅡ、GXⅢ则分别出现 5、3、4 条比较特征的衍射峰，与 CKH 相比，GXⅠ、GXⅡ、GXⅢ中的 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 出现的谱峰较少，其晶体的结晶度也相对较

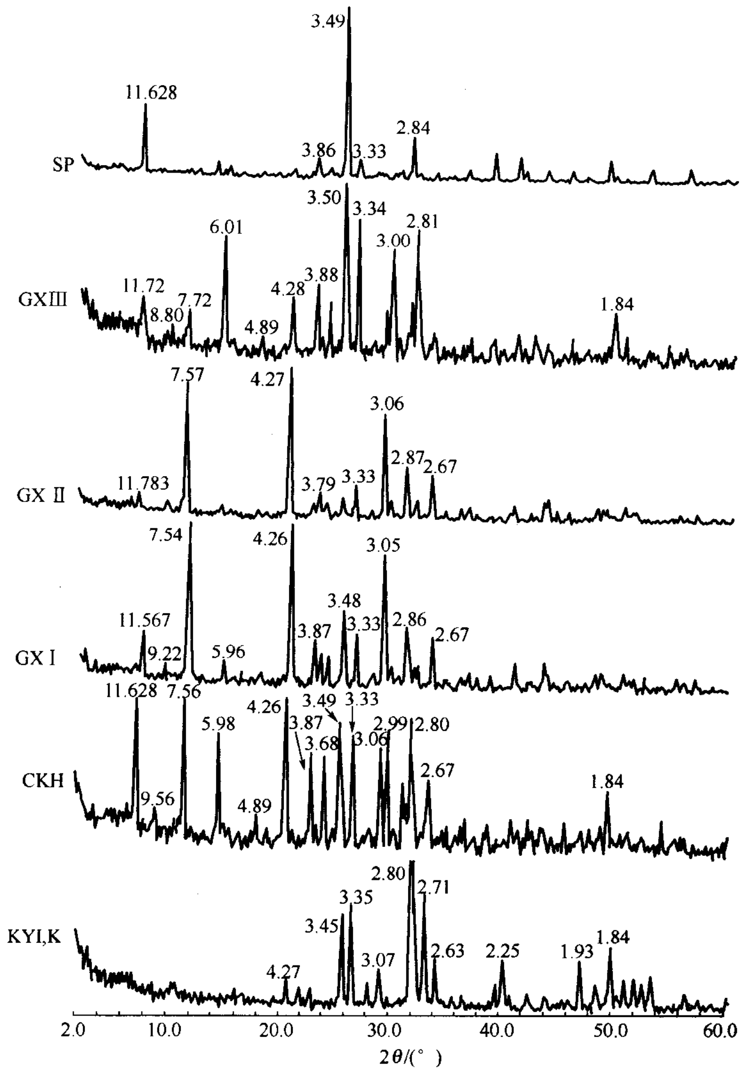



图 10.13　磷矿粉及 5 种磷肥的 X 射线衍射图

差。而 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 的特征谱峰数均为四条[大致在 0.756nm

(7.56Å)、0.427nm（4.27Å）、0.306nm（3.06Å）、0.268nm（2.68Å)附近]，并未减少，只是结晶度略有降低。这可能是由于有机-无机添加剂的加入使得改性磷肥体系中的部分 $Ca^{2+}$ 被有机-无机添加剂表面吸附或络（螯）合，从而降低了 $Ca^{2+}$ 与 $H_2PO_4^-$ 及 $HPO_4^{2-}$ 之间的离子键性，导致 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 谱峰数的减少和 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 结晶度的降低。由于 $HPO_4^{2-}$ 与 $Ca^{2+}$ 之间结合力较强，有机-无机添加剂的影响不足以使 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 的谱峰数减少，而只使其结晶度略有降低。作为对比，我们将改性磷肥的 XRD 谱与过磷酸钙 SP 的衍射峰相比较，可以看出，SP 中 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 的量远超过 80%，$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 的量不足 20%，而改性磷肥中 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 的量不足 80%，$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 的量超过 20%。

从 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 衍射峰的强度看，CHK 远大于三种改性磷肥，其次是 GXⅠ，而 GXⅡ和 GXⅢ相差不大，说明四种磷肥中含 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 最多的是 CKH，其次是 GXⅠ。这与化学分析中 CKH 水溶性磷最高，GXⅠ居次，GXⅡ和 GXⅢ最低且二者相差不大（见表 10.5）相吻合。

### 10.4.6 改性磷肥的红外光谱（IR）分析

图 10.14 为磷矿粉及 5 种磷肥的红外光谱图。从 IR 谱图中可以看出开阳磷矿粉为典型的碳氟磷灰石，$3342cm^{-1}$ 为磷矿粉中吸附水的伸缩振动吸收谱；$1455cm^{-1}$、$1430cm^{-1}$ 为磷矿粉中 $CO_3^{2-}$ 反对称伸缩振动 $\upsilon_3$ 吸收谱，$865cm^{-1}$ 为 $CO_3^{2-}$ $\upsilon_2$ 吸收谱；$1098cm^{-1}$、$1048cm^{-1}$ 为磷矿粉中 $PO_4^{3-}$ 反对称伸缩振动 $\upsilon_3$ 吸收谱，$966cm^{-1}$ 为 $PO_4^{3-}$ 对称伸缩振动 $\upsilon_1$ 吸收谱，$606cm^{-1}$、$569cm^{-1}$ 为 $PO_4^{3-}$ 弯曲振动 $\upsilon_4$ 吸收谱，$472cm^{-1}$ 为 $PO_4^{3-}$ $\upsilon_2$ 吸收谱。经不同处理后，磷肥的 IR 谱发生很大变化，表现为：(a) 出现羟基伸缩振动吸收谱 3459 $cm^{-1}$；(b) 与 $CO_3^{2-}$ 有关的吸收谱消失；(c) $PO_4^{3-}$ 的吸收谱发生较大变化，出现相应的 $H_2PO_4^-$ 和 $HPO_4^{2-}$ 的特征吸收谱。SP 的红外光谱则主要表现为 $CaH_2PO_4$ 的吸收谱特征。

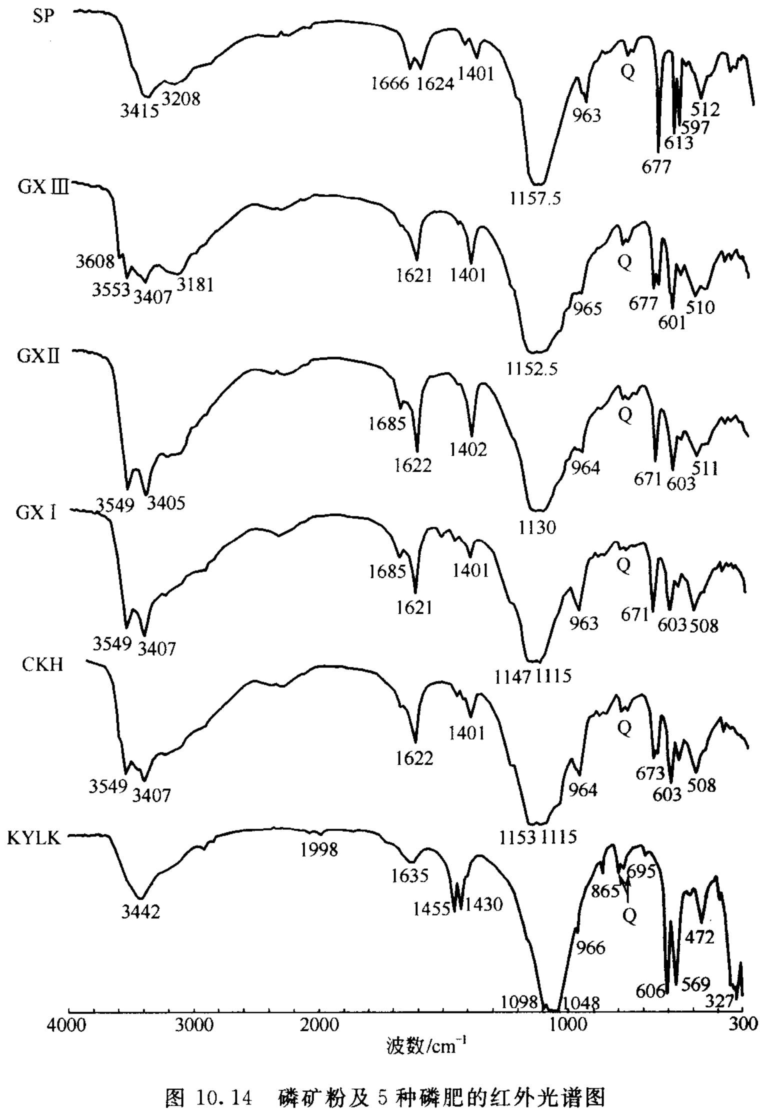



图 10.14　磷矿粉及 5 种磷肥的红外光谱图

## 10.4.7　改性磷肥的增效机理

表 10.6 中 CKH 较 CK1 生物量增加也许与二者有效磷含量不

同有关，三种改性磷肥处理较 CKH 处理的生物量有较大幅度的增加，但这三种增产处理的有效磷均略低于 CKH，显然这不能仅用有效磷含量来解释。这种有效磷较低而增产的结果表明有效磷中的磷的不同形态对肥效的贡献是不同的，某些抵御土壤固磷能力较强成分的增加，可能会补偿有效磷数量的不足。表 10.7 三种改性磷肥处理较 CKH 处理中植株磷含量及其吸磷量也有较大幅度的增加说明改性磷肥磷的有效性有较大的提高。不同形态的磷在土壤中被固定的速度是不同的。从化学分析和晶体结构分析可以看出，酸处理使 P 有效磷中游离 $H_2PO_4^-$ 离子含量高，施入土壤后与 Fe、Al 等接触机会多而固定快。在三种改性磷肥中，$H_2PO_4^-$、$HPO_4^{2-}$ 离子可能通过 $Ca^{2+}$ 与添加剂形成多元络（螯）合物，或通过表面吸附及包被作用减少了其有效磷在土壤中的固定，从而大大增加了其生物有效性。改性磷肥中添加剂与磷的络合模式见图 10.15。

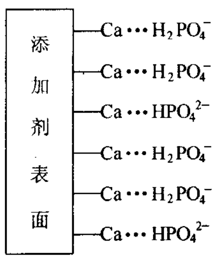



图 10.15　改性磷肥中添加剂与磷的络合模式

磷在土壤中极易被固定而无效化，故一种磷肥的肥效并不完全决定于其本身的化学有效性，化学有效性并不等于其生物有效性。经添加剂加入处理的形态 P 的改变使其抵抗土壤固 P 的能力增强，这种不同形态 P 的配合构成较好的“纵向平衡”，更好地适应作物的需要而提高肥料利用率。

三种改性磷肥有效磷均较酸处理 P 低而能有较大幅度的增产，较过磷酸钙增产更多，这显示了三种改性磷肥的较高肥效。若考虑到这三种磷肥因为添加剂的加入而减少了实际磷肥用量（不足

85%），那么，在这种实际磷肥用量较低的情况下而能获得增产，就更能表明改性磷肥确有较好的效果。这种肥效主要源于其中的某些特殊成分，与其晶体中存在一种或几种与酸处理P肥形态不同的有效磷，增强了其抗固定的能力有关。今后深入研究这些有效成分的性质、特点以及适当的制造条件，对于开发新型高效磷肥，提高磷肥利用率是很有意义的。

## 10.5 长效无机（矿物）钾肥

全国土壤普查结果表明，我国目前约有60%的耕地缺钾，而耕地速效钾含量每年正在以（2～3）$\times 10^{-6}$的速度下降。而华南地区土壤缺钾尤其严重。广东省水稻土有95.3%缺钾，旱地土壤缺钾的占94.6%。过去，我国的化肥生产一直以氮肥为主，到1993年，氮肥仍占肥料总量的68.5%。致使土壤中钾肥的施用量严重偏低。农作物对各种营养元素是按一定比例吸收利用的，而且受其中最小因素的制约，即当某元素比例过低时就会影响其他元素的吸收利用。在钾肥的施用比例上，发达国家N、P、K的施用比例为1∶0.5∶0.5，世界平均施用氮钾比也为1∶0.4，而我国目前N、P、K的施用比例为1∶0.226∶0.12，远远低于世界同期的平均水平（1997. 4. 10《化工报》）。国家计委（1995年）在总结各部门专家的意见后提出，我国N、P、K的合适比例为1∶0.35∶0.2，按此比例，钾肥的需求形势最为严峻。正如我国有关专家指出：解决我国土壤中缺钾的问题，将导致农业生产的一场革命。为此，原化工部1995年4月决定大力开发国内的钾资源，提高钾肥生产比例；与此同时，农业部也决定实施我国土壤的“补钾工程”。

我国是一个可溶性钾盐匮乏的国家，而生产钾肥所需的原料主要是可溶性钾盐。因此，国产钾肥不仅在相对量上偏低，而且在绝对量上也很低。1995年，我国N、P、K的比例为1∶0.31∶0.012，钾肥产量仅为$22\times 10^4$t，占当年所用钾肥的8.2%（1997. 6. 5《化工报》），远远不能满足我国农业可持续发展的需要。我国的

钾肥需求量将在 600 万吨左右，钾肥的需求将是一个巨大的缺口。目前国内最大的钾肥生产基地，就是青海格尔木市察尔汗盐湖。年生产能力为 $20\times10^4$t KCl，远不能满足农业生产上的需要。为此，国家每年都要花费巨额外汇从国外进口（100～200）$\times10^4$t 钾肥。

由于我国钾肥严重不足且品种单一（主要为 KCl），制约了氮、磷肥效的发挥，影响了农作物的产量，成为制约我国农业发展的主要因素之一。解决农用钾肥严重不足的问题已刻不容缓。所以，我国农业问题专家们在提到粮食增产的主要对策时指出，重要的问题是加速磷、钾肥生产的发展，并强调在化肥施用水平较高地区，尽量调整氮、磷、钾的施肥比例，推动平衡施肥技术。

目前，国内外对钾肥的控释研究还是一片空白，我们采用非包膜技术，利用有机-无机（矿物）材料在一定物理化学条件下与 KCl 进行均相反应，制得非包膜长效有机-无机（矿物）钾肥，在盆栽试验中表现出良好的肥效，能有效提高钾肥的利用率。

### 10.5.1 长效钾肥的制备和盆栽试验

将化学钾肥——KCl 与一定量的有机改性剂 A、无机（矿物）改性剂 B、无机（矿物）改性剂 C 在一定的物理化学条件下进行反应，风干后陈化 10d 即制得长效有机-无机（矿物）钾肥，分别记为 OM-K，IM-K1，IM-K2。

供试土壤：为花岗岩母质发育的旱地赤红壤，取自华南农业大学试验农场，其基本性质见表 10.4。

盆栽试验：设 5 个处理，每处理 4 次重复，每盆装土 2kg，种植 2 造不同作物。氮肥用尿素，磷肥为过磷酸钙。CK1 为施与长效钾肥等重量的纯 KCl 的对照处理，CK2 为施与长效钾肥等 K 量的纯 KCl 的对照处理，其余 3 个处理分别为 OM-K、IM-K1、IM-K2。盆栽每盆装风干土 2kg，N、$P_2O_5$ 施肥量均为 150 mg/kg 土，CK1 施纯 KCl 为 0.56g/盆，CK2 施纯 KCl 量为 0.52g/盆，其余长效钾肥均施 0.56g/盆，N、P、K 均作基肥施放，在施入土壤过程中将肥料与土壤充分混匀后再装入盆中。供试作物第一造为大

豆；第二造为玉米，品种为金银 1 号，不补施基肥以观察钾肥的长效性。第一造盆栽大豆于 1999 年 9 月 5 日播种，每盆 4 株，1999 年 10 月 8 日齐土剪下大豆苗，称鲜重，全生长期 34 天。第二造盆栽玉米于 1999 年 10 月 9 日播种，每盆 4 株，1999 年 11 月 9 日齐土剪下玉米苗，称鲜重，全生长期 31d。

### 10.5.2 盆栽试验结果

表 10.8 和图 10.16 为长效有机-无机（矿物）钾肥在赤红壤中的盆栽生物量。

**表 10.8 长效有机-无机（矿物）钾肥在赤红壤中的盆栽生物量**

| 处理 | | CK1 | CK2 | OM-K | IM-K1 | IM-K2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 生物量/(g/盆) | 第一造大豆 | 20.27 | 19.77 | 23.12 | 22.20 | 20.94 |
| | 第二造玉米 | 27.50 | 26.41 | 29.02 | 33.33 | 30.87 |

注：表中数据的多重比较采用 SSR 法，$P=0.05$，表中同行数据中，具相同字母数据间无显著性差异。

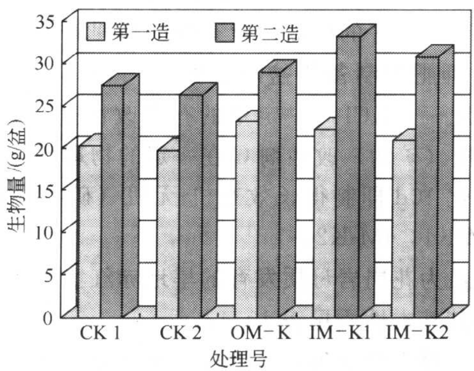



图 10.16 长效有机-无机（矿物）钾肥在赤红壤中的盆栽生物量示意

盆栽结果表明，虽然第一造（大豆）中三种长效有机-无机（矿物）钾肥在等重（CK1）及等钾（CK2）条件下与对照相比均有所增产，但除 OM-K 外，其余 IM-K1、IM-K2 在等重及等钾条件下与普遍钾肥盆栽生物量均无显著差别。而第二造中三种长效钾肥在等重及等钾条件下均比对照普通氯化钾增产，经邓肯检验，差别达到显著水平。

### 10.5.3 X射线衍射分析

图10.17为长效有机-无机（矿物）钾肥X射线衍射图。从图中可以看出，化学氯化钾肥的特征衍射峰为0.3134nm（3.134Å）。与之相比，除IM-K1外，其余长效钾肥衍射峰与氯化钾的衍射峰相似，变化不大。而IM-K1则出现两个特征峰0.3241nm(3.241Å)和0.3145nm(3.145Å)，同时，0.2225nm(2.225Å)的衍射峰有所加强。IM-K1的改性材料为一种层间域性质活泼，层间距较大的黏土矿物，这种黏土矿物在一定的条件下与氯化钾反应后，部分钾离子会交换其层间域中的其他金属阳离子，若交换反应进行得很充分，则钾离子将被固定在其层间域中而失去有效性。因此在制备矿物改性钾肥的工艺过程中要严格控制矿物改性剂与化学钾肥的比例及交换反应的温度条件。在适当的比例及反应温度条件

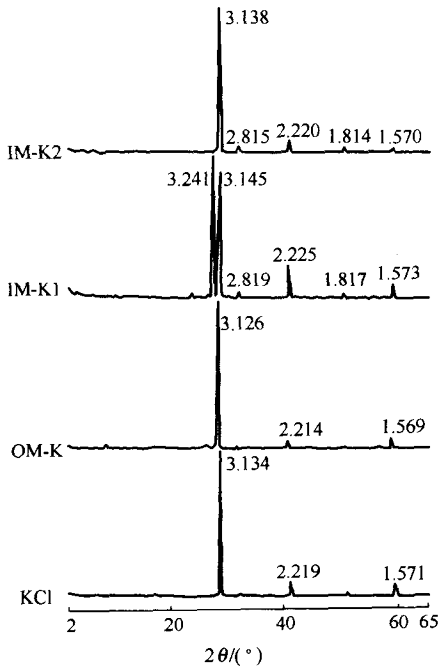



图10.17 长效有机-无机（矿物）钾肥X射线衍射图

下，钾离子可部分进入黏土矿物的层间域中［在X射线衍射图中出现两个特征峰0.3241nm(3.241 Å)和0.3145nm(3.145Å)］，但又不被固定而失去有效性，从而具有长效性。在盆栽试验中也体现出改性钾肥的长效性，即在第一造中增产不明显，但在第二造中增产显著。

### 10.5.4 红外光谱特征

图10.18为长效有机-无机（矿物）钾肥红外光谱图。由于氯化钾是卤素与碱金属的化合物，其对红外光谱的吸收较弱。从图中可以看出，化学氯化钾肥的红外光谱较弱。其中 $2925cm^{-1}$，$2854cm^{-1}$ 为氯化钾包膜高分子碳链骨架 $(CH_2)_n$ 的反对称与对称伸缩振动。而改性钾肥的红外光谱则较多表现为有机-无机（矿物）吸附KCl以后复合的吸收峰，且由于有机-无机（矿物）材料的催化降解作用，使高分子包膜层被破坏。这层包膜层的破坏并没有降

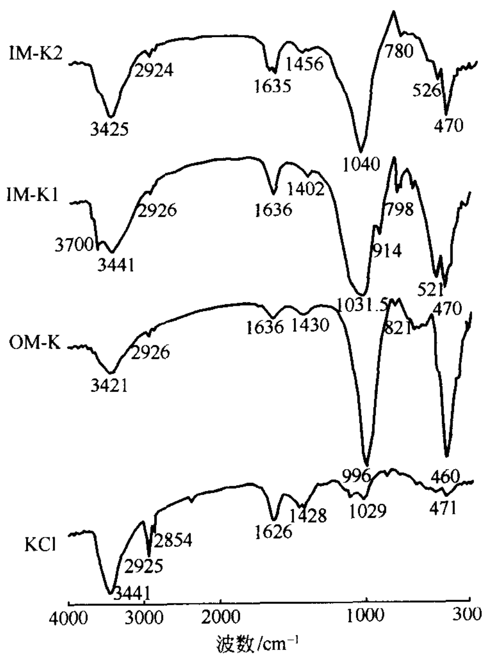



图10.18 长效有机-无机（矿物）钾肥红外光谱图

低改性钾肥钾的有效性，相反，有机-无机（矿物）的非包膜控释作用比高分子包膜层更具长效性。

## 10.6 矿物微肥（锌肥）

锌肥是我国施用量最大的一种微肥。主要施用于玉米、水稻、小麦、棉花和各种果树。由于我国缺锌面积较大，作物缺锌现象较为普遍。锌肥的种类较多，通常可分为两大类，即无机锌肥和有机锌肥。主要的无机锌肥包括硫酸锌、氧化锌和锌氨络合物 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 。有机锌肥包括几种人工合成的锌螯合物和造纸工业生产过程中的废弃物——黑液与锌络合的化合物。而采用矿物制备锌肥未见报道。

### 10.6.1 矿物锌肥的制备和盆栽试验

采用阳离子交换法制备矿物锌肥，分别将一定量不同矿物样品加入 0.5mol/L $ZnSO_4$ 溶液中，先在 80℃恒温水浴中放置 72h，期间每天换一次新鲜 $ZnSO_4$ 溶液。然后在 90℃搅拌 3h。然后离心弃去清液，用去离子水清洗至无法检测出 $SO_4^{2-}$ 。

试验供试土壤为粤北石灰性土，采自阳山县水口镇鱼水村耕层土壤，风干后过 5mm 筛，供试土壤的基本物理化学性质见表 10.9。

**表 10.9 供试土壤的基本物理化学性质**

| pH 值 | 有机质/ (g/kg) | 全量锌 /(mg/kg) | 速效锌/ (mg/kg) |
|---|---|---|---|
| 5.94 | 17.9 | 102.51 | 1.41 |

盆栽试验设五个处理，每处理四次重复，每盆装土 2kg，连续种植两茬。氮肥用尿素，磷肥为磷酸二氢钾，钾肥为磷酸二氢钾和氯化钾，锌肥有四种，分别为硫酸锌（$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$），记为 S-Zn；蒙脱石锌（锌含量为 10.17%），记为 Mt-Zn；蛭石锌（锌含量为 5.41%），记为 Verm-Zn；沸石锌（锌含量为 5.41%），记为 Zeo-Zn。N、P、K、Zn 用量分别为 100 mg N/kg、100 mg $P_2O_5$/kg、

100 mg $K_2O$/kg、10 mg Zn/kg 按上述用量将 N、P、K 配成溶液在播种前 3 天作基肥施入土壤，3 天后再把锌肥作基肥施入土壤。在施入土壤过程中将肥料与土壤充分混匀后再装入盆中。供试作物为玉米，品种为金银 1 号，连续种两茬，在种植第二茬玉米时，每盆按 50 mg N/kg、30 mg $P_2O_5$/kg、50 mg $K_2O$/kg 补施基肥。盆栽玉米第一造于 1999 年 4 月 5 日播种，每盆 3 株，1999 年 5 月 5 日齐土剪下玉米苗，称鲜重，全生长期 30d。第二造于 1999 年 5 月 20 日播种，每盆 3 株，1999 年 6 月 20 日齐土剪下玉米苗，称鲜重，全生长期 31d。

### 10.6.2 盆栽试验结果

阳山石灰性土壤中的速效锌的含量很低，仅为 1.41 mg/kg，作物生长普遍缺锌，因此适量施用锌肥能显著增加作物的生物产量。表 10.10 为矿物锌肥盆栽生物量。

**表 10.10 矿物锌肥盆栽生物量**

| 处理 | | CK | S-Zn | Mt-Zn | Verm-Zn | Zeo-Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 生物量/(g/盆) | 第一造 | 55.45 c | 55.73 c | 56.58 b | 62.57 a | 57.39 b |
| | 第二造 | 85.25 b | 87.68 b | 96.46 a | 87.49 b | 86.95 b |

注：表中数据的多重比较采用 SSR 法，$P=0.05$，表中同行数据中，具相同字母数据间无显著性差异。

从表 10.10 可知，施用锌肥后，两造玉米幼苗的生物产量都高于 CK（未施用锌肥），在第一造中 Verm-Zn（蛭石锌）的增产量最高，其余锌肥增产效果一般；而第二造中 Mt-Zn（蒙脱石锌）的增产量最高，其余锌肥增产效果也很一般。

### 10.6.3 矿物锌吸附等温线

分别用蒙脱石、蛭石、沸石吸附 $Zn^{2+}$。在 0～200mg/L 范围内配制一系列不同浓度的 $Zn^{2+}$ 溶液，称取 0.1000g（±0.0001g）上述矿物样品置于 50ml 的塑料离心管中，加入 25ml 浓度不同的 $Zn^{2+}$ 标准溶液，并将溶液的初始 pH 值调至 6.00±0.05，在 25℃ 下振荡 6h，以 4500r/min 转速离心 15min，取上清液用原子吸收分

光光度法测定溶液中 $Zn^{2+}$ 的剩余浓度，用差减法求出矿物对 $Zn^{2+}$ 的吸附量。

$$w_s = \frac{(\rho_0 - \rho_{eq}) \times V}{m}$$

式中，$w_s$ 为平衡时吸附于矿物上 $Zn^{2+}$ 的吸附量，mg/g；$\rho_{eq}$ 为平衡时 $Zn^{2+}$ 在液相中的剩余浓度，mg/L；$\rho_0$ 为初始时溶液中 $Zn^{2+}$ 的浓度，mg/L；$V$ 为液相的体积，ml；$m$ 为矿物的质量，mg。

采用间歇平衡技术，可获得不同矿物对 $Zn^{2+}$ 的吸附等温曲线。根据 $w_s$ 和 $\rho_{eq}$ 两组最基本的实验数据，可以绘出 $w_s$-$\rho_{eq}$ 吸附等温线。

图 10.19 为矿物对 $Zn^{2+}$ 的等温吸附曲线。从图中可以看出，蒙脱石（Mt）和蛭石（Verm）对 $Zn^{2+}$ 的等温吸附线呈双 S 形，而沸石（Zeo）对 $Zn^{2+}$ 的等温吸附线则呈“Langmuir”形，显然，蒙脱石（Mt）和蛭石（Verm）对 $Zn^{2+}$ 的吸附机理与沸石（Zeo）对 $Zn^{2+}$ 的吸附不同。三种矿物对 $Zn^{2+}$ 的吸附容量大小顺序为：蒙脱石（Mt）＞蛭石（Verm）＞沸石（Zeo）。

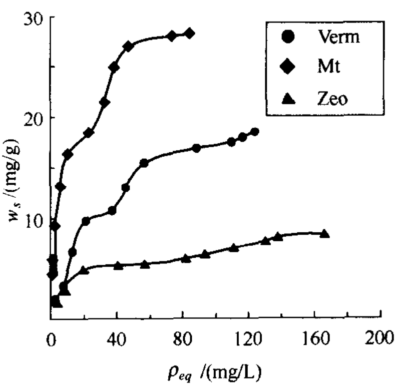



图 10.19　矿物对 $Zn^{2+}$ 的等温吸附曲线

### 10.6.4 X射线衍射分析

图10.20为三种矿物及矿物锌肥X射线衍射图。由图10.20可见，不同矿物吸附锌后，其X射线衍射特征变化各不相同。蒙脱石（Mt）的$d_{001}$从原矿的1.5442nm(15.442Å)提高到吸附锌后的1.5773nm(15.773Å)，另外增加了许多新的谱线，这可能与吸附锌的大量水解，形成新的物相有关。

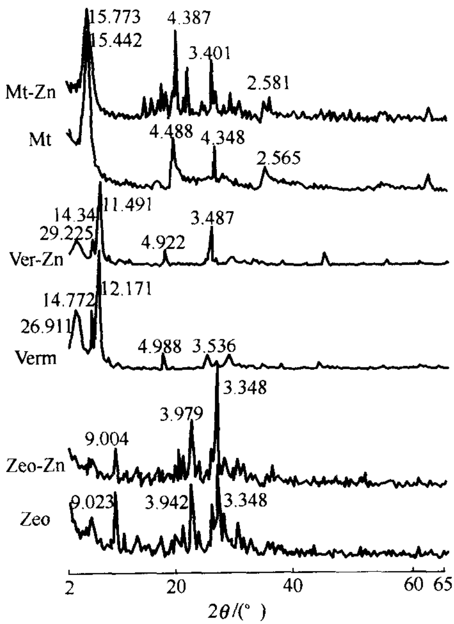



图10.20 三种矿物及矿物锌肥X射线衍射图

蛭石（Verm）的X射线衍射特征表明其不是严格矿物学意义的蛭石，而是由金云母$d_{001}=1.101$nm(10.10Å)、严格矿物学意义的蛭石$d_{001}=1.51$nm(15.10Å)组成的混层结构$d_{001}=2.51$nm(25.10Å)，这种混层结构在矿物学上称为水黑云母（hydrobiotite）。由于水黑云母中含有蛭石晶层，因此在许多方面的性质与蛭石相似，工业上所指的“蛭石”范围比矿物学意义上的蛭石要广，除了矿物学意义上的蛭石外，还包括水黑云母。所以我们仍将这种水黑云母

称为蛭石。蛭石（verm）的 $d_{001}$ 从原矿的 2.6911nm(26.911Å)提高到吸附锌后的 2.9225nm(29.225Å)，且衍射谱峰宽化，结晶度下降，这是由于 $Zn^{2+}$ 交换了蛭石层中的 $Ca^{2+}$、$Na^{+}$ 等阳离子，使其 $d_{001}$ 略有提高，同时 $Zn^{2+}$ 部分水解，使其结晶度下降。而蛭石的其余衍射谱峰变化不大。

沸石的原矿与吸附锌后的 X 射线衍射特征变化不大，这应归因于斜发沸石特殊的架状通道结构，由于斜发沸石不具膨胀性，因此其通道上的 $Na^{+}$、$Ca^{2+}$、$K^{+}$ 等阳离子被 $Zn^{2+}$ 交换后，并不影响晶体结构参数的变化。

### 10.6.5 红外光谱分析

图 10.21 为三种矿物及矿物锌肥的红外光谱（IR）图。由图 10.21 可见，不同矿物吸附锌后，其红外光谱特征变化各不相同。蒙脱石原矿在 $3622cm^{-1}$ 位置出现较强的羟基伸缩振动吸收谱，而 $3702\ cm^{-1}$ 位置应为杂质矿物高岭石的羟基伸缩振动吸收谱。$1636\ cm^{-1}$ 为蒙脱石层间吸附水 H—O—H 的弯曲振动，在 $1040\ cm^{-1}$ 附近的 Si—O—Si 伸缩振动吸收谱分裂为 $1093\ cm^{-1}$ 和 $1022\ cm^{-1}$ 双峰，说明该蒙脱石层间阳离子含 $Na^{+}$。吸附 $Zn^{2+}$ 后，$3622cm^{-1}$ 位置羟基伸缩振动吸收谱减弱，同时蒙脱石层间吸附水 H—O—H 的伸缩振动由 $3420\ cm^{-1}$ 向低频 $3240\ cm^{-1}$ 方向移动，H—O—H 的弯曲振动由 $1636\ cm^{-1}$ 向低频 $1618\ cm^{-1}$ 方向移动。而 Si—O—Si 伸缩振动吸收谱向高频方向移动并分裂为三个吸收谱，$1152\ cm^{-1}$、$1104\ cm^{-1}$、$1034\ cm^{-1}$。蒙脱石红外光谱特征变化与其吸附锌后，$Zn^{2+}$ 在其层间域的水解有关，$Zn^{2+}$ 的水解通常以下列方式进行：

$$[Zn(H_2O)_p]^{2+} \Leftrightarrow [Zn(OH)(H_2O)_{p-1}]^{+} + H_3O^{+}$$

水解反应中放出的 $H^{+}$ 对蒙脱石的羟基具有破坏作用，使其羟基伸缩振动吸收谱减弱。同时，$Zn^{2+}$ 交换了蒙脱石层间域中的 $Ca^{2+}$、$Na^{+}$ 等离子，由于 $Zn^{2+}$ 具有较强的水化作用，使蒙脱石层间吸附水的伸缩振动和弯曲振动吸收谱发生变化，使 Si—O—Si 伸缩振动吸收谱向高频方向移动，并且 $Zn^{2+}$ 在蒙脱石层间域中大量水解，形成 $[Zn(OH)(H_2O)_{p-1}]^{+}$，$[Zn(OH)(H_2O)_{p-1}]^{+}$ 与蒙脱

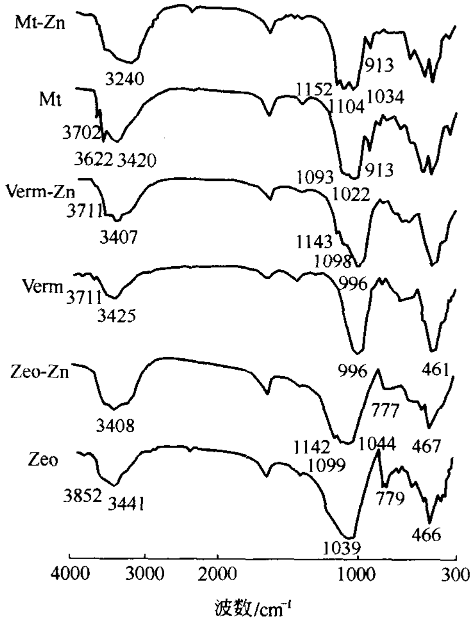



图 10.21 三种矿物及矿物锌肥红外光谱（IR）图

石硅铝层之间形成氢键，使得 Si—O—Si、Si—O 之间的简并消失，从而分裂成三个吸收谱峰。

蛭石原矿在 3711cm$^{-1}$位置出现金云母的 $Mg_3OH$ 羟基伸缩振动吸收谱，3425 cm$^{-1}$为蛭石层间吸附水 H—O—H 的伸缩振动，1636 cm$^{-1}$为蛭石层间吸附水 H—O—H 的弯曲振动，996 cm$^{-1}$为蛭石 Si—O—Si 伸缩振动吸收谱。吸附 $Zn^{2+}$ 后，3711cm$^{-1}$、996 cm$^{-1}$吸收谱不变，层间吸附水 H—O—H 的伸缩振动由 3425 cm$^{-1}$向低频 3407 cm$^{-1}$方向移动，H—O—H 的弯曲振动由 1636 cm$^{-1}$向低频 1622 cm$^{-1}$方向移动。而在 Si—O—Si 伸缩振动区出现 1143 cm$^{-1}$和 1098 cm$^{-1}$两个新的吸收谱峰。3711cm$^{-1}$吸收峰的不变说明金云母对 $Zn^{2+}$ 的吸附几乎没有贡献，蛭石吸附 $Zn^{2+}$ 后，$Zn^{2+}$ 便交换了蛭石层间的 $Ca^{2+}$、$Na^+$ 等离子，由于 $Zn^{2+}$ 具有较强的水化作用，使蛭石层间吸附水的伸缩振动和弯曲振动吸收谱发生变化。

$Zn^{2+}$在蛭石层间域中部分水解，形成$[Zn(OH)(H_2O)_{p-1}]^+$，也使得蛭石 Si—O—Si、Si—O 之间的简并消失，从而产生两个新吸收谱峰。

沸石原矿在 $3852cm^{-1}$位置出现较弱的羟基伸缩振动吸收谱，3441 $cm^{-1}$为沸石层间吸附水 H—O—H 的伸缩振动，1635 $cm^{-1}$为沸石层间吸附水 H—O—H 的弯曲振动，1039 $cm^{-1}$为沸石 Si—O—Si 伸缩振动吸收谱。吸附 $Zn^{2+}$后，$3852cm^{-1}$吸收谱减弱，层间吸附水 H—O—H 的伸缩振动由 3441 $cm^{-1}$向低频 3408 $cm^{-1}$方向移动，H—O--H 的弯曲振动由 1636 $cm^{-1}$向低频 1625 $cm^{-1}$方向移动。而 Si—O—Si 伸缩振动吸收谱向高频方向移动并分裂为三个吸收谱，1142 $cm^{-1}$、1099 $cm^{-1}$、1044 $cm^{-1}$。沸石吸附 $Zn^{2+}$后，$Zn^{2+}$便交换了沸石层间的 $Ca^{2+}$、$Na^+$等离子，由于 $Zn^{2+}$具有较强的水化作用，使沸石层间吸附水的伸缩振动和弯曲振动吸收谱发生变化。$Zn^{2+}$在沸石通道中部分水解，形成$[Zn(OH)(H_2O)_{p-1}]^+$，水解反应中放出的 $H^+$对沸石的羟基具有破坏作用，使其羟基伸缩振动吸收谱减弱，也使得沸石 Si—O—Si、Si—O 之间的简并消失，从而产生两个新吸收谱峰。

### 10.6.6 差热与热重分析

图 10.22 为三种矿物及矿物锌肥的差热（DTA）与热重（TG）分析图。从图中可见，不同矿物吸附锌后，其差热与热重曲线变化各不相同。蒙脱石原矿差热曲线有三个吸热谷，其第一吸热谷为一复谷，在 136℃和 169℃有两个大而宽的低温吸热谷，构成第一吸热谷，主要是脱出吸附水和层间水，谷面积的大小及形状在某种程度上反映了蒙脱石吸水、脱水性状。通常第一吸热谷宽大的蒙脱石水分含量越多，蒙脱石的黏性也越大。层间吸附的阳离子和样品所处环境的相对湿度是决定该吸热谷的大小、形状和温度的两个基本因素。由吸热复谷的形状可以判断蒙脱石为典型的钙基蒙脱石，层间水失重为 16.46%。在 533℃和 642℃，差热曲线上出现脱羟吸热谷，也即第二吸热谷。此时，脱出结晶水，但不发生明显的非晶质化，虽然失去了结构羟基水，但还保持层结构格架，只是结构发生歪扭，蒙脱石的特性也丧失，脱羟失重量为 4.25%。这

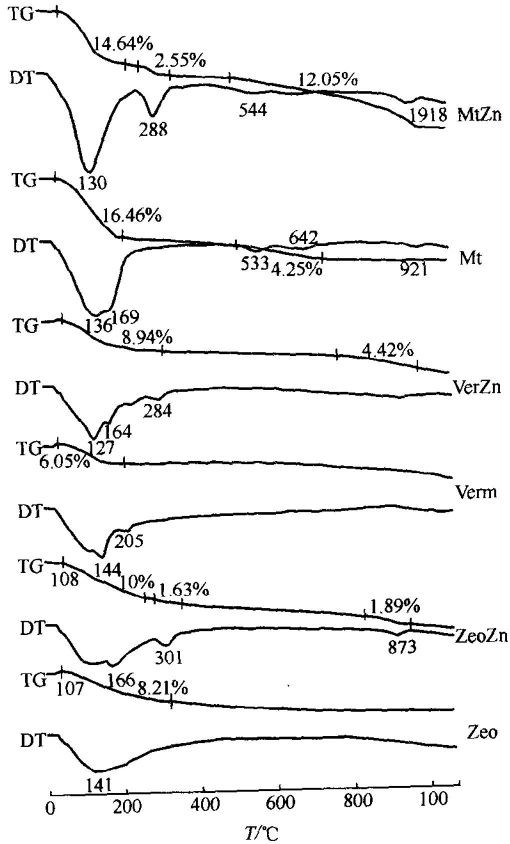



图 10.22　三种矿物及矿物锌肥的差热与热重分析图

一温度反映了蒙脱石热稳定性的大小，是评价其耐热性能的尺度。蒙脱石的第三吸热谷位于921℃，标志着蒙脱石结构的解体，呈非晶态。蒙脱石吸附锌后，由于其层间的 $Ca^{2+}$ 离子被 $Zn^{2+}$ 离子交换，使第一吸热谷由复谷转变为两个独立的吸热谷，第一吸热谷为130℃，同时是脱出吸附水和层间水，失重量为14.64%。而第二吸热谷288℃则对应于蒙脱石层间域中 $Zn^{2+}$ 离子水解产物 $[Zn(OH)(H_2O)_{p-1}]^+$ 中羟基的脱除，失重量为2.55%。500℃以

后的差热曲线变化不大。

蛭石原矿的差热曲线有108℃、144℃和205℃三个吸热谷，失重量为6.05%，这对应着蛭石层间水的脱除。一般而言，蛭石脱除层间水为两个吸热谷，这里为三个吸热谷，与原矿蛭石晶层含$Na^{+}$、$Ca^{2+}$两种层间水合离子有关。蛭石吸附锌后，层间水的脱失温度略有提高，同时出现284℃的吸热谷，这一吸热谷也对应着蛭石层间域中部分$Zn^{2+}$离子水解产物中羟基的脱除，由于$Zn^{2+}$离子水解量较少，因而吸热谷较小。

沸石原矿的差热曲线只有一个在温度141℃宽大的吸热谷，这对应着沸石通道中的沸石水的脱除，脱失量为8.21%。沸石被$Zn^{2+}$离子交换后，出现107℃、166℃和301℃三个吸热谷，其中前两个吸热谷对应着沸石通道中吸附的沸石水的脱除，而301℃吸热谷对应着沸石通道中部分$Zn^{2+}$离子水解产物中羟基的脱除，同样由于$Zn^{2+}$离子水解量较少，因而吸热谷也较小。

### 10.6.7 矿物锌肥的肥效机理分析

从表10.10可知，施用锌肥后，两造玉米幼苗的生物产量都高于CK（未施用锌肥），在第一造中Verm-Zn（蛭石锌）的增产量最高，其余锌肥增产效果一般。这是因为虽然蒙脱石吸附锌量很多，但由于大部分锌在蒙脱石层间域中发生水解反应，不能有效地被玉米幼苗吸收，因而增产作用不显著；而蛭石锌的水解较少，其生物有效性较好，易于被玉米幼苗吸收，故其增产作用很显著；至于沸石，虽然锌的水解也较少，但由于沸石吸附锌的量较少（相对于蛭石），因而增产作用不及蛭石显著，但略高于蒙脱石。在第二造中，土壤中的锌被消耗许多，蒙脱石层间域中$Zn^{2+}$的浓度降低，使$Zn^{2+}$的水解平衡被打破。同时，由于作物根系不断有$H^{+}$分泌，更加速了水解锌的离解，使得$Zn^{2+}$的浓度逐渐提高，成为生物有效性锌，所以在第二造中，Mt-Zn（蒙脱石锌）的增产量最高，其余锌肥增产效果则很一般。矿物锌肥的这种特征使得蛭石锌可作为速效锌肥，而蒙脱石锌则可作为长效缓释锌肥，使得利用矿物制备控释锌肥成为可能。

# 11 黏土矿物材料/重金属离子界面反应机制与专性吸附

## 11.1 引言

环境污染问题已成为当今世界最为关注的焦点。在环境污染方面所说的重金属，主要指汞、镉、铅、铬以及类金属砷等生物毒性显著的重金属，也包括具有毒性的重金属锌、铜、钴、镍、锡等。近几十年以来，由于工业排污量急剧上升，如大规模的采矿和冶炼以及固体废物处理、处置过程中经渗滤液的渗漏，污泥的不安全农用等造成大量重金属污染物向环境中排放，造成全球环境重金属污染日趋严重。如邻近工业区的土耳其金角湾底泥中 Cu 333～3900mg/kg，Zn 450～8750mg/kg，Pb 124～702mg/kg，Cr 242～485mg/kg，Ni 98～167 mg/kg。我国湖南水口山-松柏地区河段因受有色工业影响，从而导致湘江底泥中的重金属浓度高出背景值数百倍至千倍以上。重金属元素污染物正日益威胁着人类的生存环境，其严重性正引起人们的普遍关注。因为进入环境中的重金属污染物若在植物如蔬菜、谷物中累积，则可造成对人畜的直接毒害，而若在土壤中累积，则可引起对区域生态系统的毒害。所以，目前在国内外，人们正考虑其整治对策和治理技术。

黏土矿物广泛存在于各种土壤和水体沉积物中，特殊的晶体结构赋予黏土矿物许多特性，而且通过离子交换、交联、柱撑、复合等技术处理，人们可以根据需要设计、合成更多的新型材料。黏土矿物的层间域（interlayer）是指黏土矿物结构层与层之间的几何空间，层间域中可以有物质存在，也可以没有物质存在。存在于层

间域的物质称为层间物。层间物可以是水（如埃洛石）、水和可交换性阳离子（如蒙脱石和蛭石），也可以是阳离子、聚阳离子（如云母类矿物、柱撑黏土）。黏土矿物的层间域是一个良好的化学反应场所，它具有层间交换、层间吸附、层间催化、层间聚合、层间柱撑等特性。吸附性是黏土矿物的重要性能之一。黏土矿物的吸附包括交换吸附和选择性吸附（也称专性吸附）。由于黏土矿物中广泛存在不等价离子的类质同象置换，因此黏土矿物通常有一定的净负电荷，根据电中性原理，必然会有等量或近似等量的阳离子被吸附在黏土矿物层间域或表面以达到电性平衡。一般说来，被吸附在黏土矿物层间域的离子可以和溶液中的同号离子发生交换作用，这种作用即为离子交换吸附，它属于静电吸附作用。最常见的与黏土矿物结合的交换性离子是：$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$H^{+}$、$Na^{+}$、$K^{+}$、$NH_4^+$和 $Al^{3+}$等阳离子。而选择性吸附是指，在常量（或大量）浓度的碱土金属或碱金属离子存在时，矿物对痕量重金属离子的吸附作用，它属于非静电吸附作用。选择性吸附的对象往往是一些重金属离子，如 $Ag^{+}$、$Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Cr^{3+}$、$Ni^{2+}$等。由于矿物的吸附作用通常包含着一系列复杂的化学反应过程，如氧化物和氢氧化物吸附金属离子，既有表面配合，也有表面沉淀和表面离子交换；而硫化物矿物的表面吸附除了表面配合反应之外，还常包含着表面沉淀和表面氧化还原过程；矿物表面吸附有机物则可能存在表面配合、表面接枝和插层等多种反应。因此将矿物的吸附作用尤其是选择性吸附称为界面反应更能体现矿物吸附作用的物理化学本质。

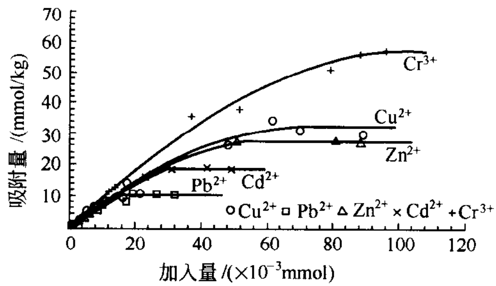
从国内外发表的文献资料来看，现有的关于黏土矿物/重金属界面反应的研究主要包括三个方面的工作：一是研究土壤、水体悬浮物、沉积物中重金属离子在不同黏土矿物中的分布状态和特征；二是模拟自然条件，进行黏土矿物吸附重金属离子的实验研究，主要考察离子浓度、时间、介质 pH 值等条件对黏土矿物吸附作用的影响，研究的矿物以蒙脱石居多；三是探讨黏土矿物的专性吸附机理。本章的重点是介绍重金属离子与黏土矿物层间域界面反应机

制、影响因素及其环境意义。深入地研究层间域中柱结构的微结构特性与黏土矿物层间域表面活性变化的关系、黏土矿物可变电荷表面的电荷分布模式，揭示重金属离子与黏土矿物层间域界面反应机理，对于揭示重金属污染在土壤、沉积物及水体环境中的迁移、富集、转化规律，拓展黏土矿物在土壤及地下水重金属污染修复、水污染治理、无机纳米膜材料及土地填埋场衬垫层处理工程领域的应用具有重大的理论意义与潜在的应用价值。

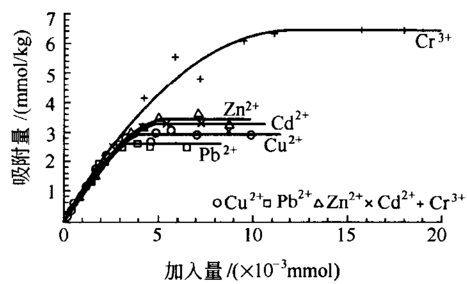
## 11.2 黏土矿物材料对重金属离子的吸附容量

黏土矿物是地球表面的重要组成，粒度细，表面积大，完全可以利用它的可变电荷表面对重金属离子的吸附、解吸、沉淀、氧化还原来控制重金属元素的迁移、富集。目前有关矿物对重金属离子的吸附实验工作主要是研究在不同离子浓度、温度、pH 值等条件下矿物质对重金属离子的吸附作用，但在自然界吸附质和吸附液组成的体系是复杂多变的，如在河流中，含重金属离子的溶液是一个流动体系，而在湖泊等体系中，含重金属离子的溶液也是不断更新的，非常类似于吸附质和离子浓度相对固定而吸附液的体积不断增加的吸附体系。何宏平等采用了不改变离子浓度、pH 值等条件而增加吸附液体积的方法进行了蒙脱石、伊利石、高岭石对 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Cr^{3+}$ 等重金属离子吸附容量的实验研究，为重金属离子污染的预防和治理提供了实验依据。

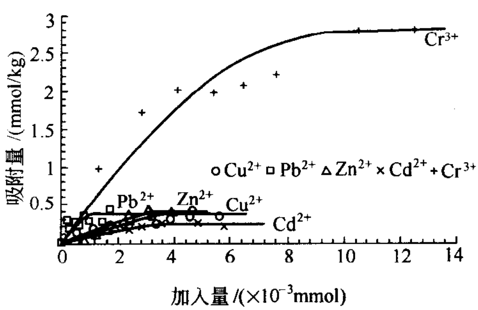
图 11.1（a）、图 11.1（b）和图 11.1（c）分别是蒙脱石、伊利石与高岭石对 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Cr^{3+}$ 的吸附容量曲线。在重金属离子含量低的反应体系中，蒙脱石和伊利石对重金属离子的吸附率比较高，而高岭石的吸附率却相对较低，这是由于蒙脱石和伊利石的层间存在阳离子，溶液中的重金属离子与层间阳离子可发生交换反应，而在高岭石的层间不存在交换性的阳离子，层与层之间是靠氢键结合，重金属离子很难进入层间。同时高岭石的阳离子交换容量 CEC 值仅为 6.7mmol/100g，因此高岭石的吸附率




(a) 蒙脱石




(b) 伊利石




(c) 高岭石

图 11.1　蒙脱石、伊利石与高岭石对 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Cr^{3+}$ 的吸附容量曲线

相对较低。但随着体系中重金属离子含量的增加，蒙脱石、伊利石和高岭石对重金属离子的吸附都明显降低，吸附曲线渐渐变得平

缓，最后变成一近似直线，表明此时黏土矿物对重金属离子的吸附已达到饱和状态。由吸附曲线可知，蒙脱石、伊利石和高岭石对5种重金属离子的吸附容量有很大的差异，相差近一个数量级，蒙脱石>伊利石>高岭石。蒙脱石、伊利石、高岭石的吸附容量和单位面积吸附离子数见表11.1。蒙脱石、伊利石和高岭石单位面积吸附离子数的大小顺序分别为：蒙脱石 $Cr^{3+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}>Pb^{2+}$；高岭石 $Cr^{3+}>Pb^{2+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}$；伊利石 $Cr^{3+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}>Cu^{2+}>Pb^{2+}$。这与其吸附容量的变化趋势相一致。

**表11.1 蒙脱石、伊利石、高岭石的吸附容量和单位面积吸附离子数**

| | 离子种类 | $Cr^{3+}$ | $Cu^{2+}$ | $Zn^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | $Pb^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 蒙脱石 | 吸附容量/(mmol/kg) | 58.75 | 34.61 | 28.70 | 19.42 | 10.28 |
| | 单位面积吸附离子数/(个/$nm^2$) | 0.628 | 0.370 | 0.307 | 0.208 | 0.116 |
| 伊利石 | 吸附容量/(mmol/kg) | 6.54 | 3.09 | 3.67 | 3.33 | 2.58 |
| | 单位面积吸附离子数/(个/$nm^2$) | 0.318 | 0.150 | 0.178 | 0.161 | 0.126 |
| 高岭石 | 吸附容量/(mmol/kg) | 2.85 | 0.39 | 0.43 | 0.26 | 0.43 |
| | 单位面积吸附离子数/(个/$nm^2$) | 0.121 | 0.017 | 0.018 | 0.011 | 0.018 |

## 11.3 黏土矿物材料对重金属离子的专性吸附

从吸附容量的实验结果可以发现，蒙脱石、伊利石和高岭石中每种矿物对 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Cr^{3+}$ 五种重金属离子的吸附容量及吸附选择性有明显的差异。造成这种差异的原因除了离子的水合能外；还与重金属离子的离子半径、有效水合半径及电价等因素有密切关系。Sverjensky(1993年）和 Sahai et al.（1997年）分别提出了二价金属离子和一价金属离子被矿物表面吸附时的有效半径（$R$）与结晶学半径（$r$）的经验公式。

对于二价金属离子 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$ 等，有如下经验公式（Sverjensky，1993年）：

$$R=r+0.1335\text{nm}$$

对于一价金属离子 $M^+$，如 $Li^+$、$Na^+$、$K^+$ 等，有如下经验公式（Sahai et al.，1997 年）：

$$R=r+0.14492\text{nm}$$

根据 Sverjensky(1993 年）和 Sahai et al.（1997 年）的经验公式，我们得到了 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Cr^{3+}$、$K^+$、$Na^+$、$Ca^{2+}$ 的有效水合离子半径，有关离子的半径，有效水合离子半径及其水化热见表 11.2。

**表 11.2　有关离子的半径，有效水合离子半径及其水化热**

| 金属离子 | $Cr^{3+}$ | $Cu^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Zn^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | $K^+$ | $Na^+$ | $Ca^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 半径/nm | 0.0615 | 0.073 | 0.132 | 0.083 | 0.097 | 0.133 | 0.102 | 0.100 |
| 有效离子半径/nm | 0.195 | 0.2065 | 0.2655 | 0.2165 | 0.2305 | 0.278 | 0.2069 | 0.2449 |
| 水化热/kJ · $mol^{-1}$ | 4618.9 | 2119.3 | 1500.6 | 2056.6 | 1826.7 | 330.2 | 418 | 1596.8 |

由表可知，$Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Cr^{3+}$ 五种重金属离子的有效水合离子半径依次为：$Pb^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}>Cr^{3+}$。与伊利石和高岭石相比，蒙脱石有很大的阳离子交换容量，与此同时，蒙脱石对层间阳离子的库仑引力比较弱，介质中的金属离子易与层间的阳离子发生交换反应。在离子交换反应中，离子的电价越高，半径越小，越易发生交换反应。在 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Cr^{3+}$ 五种重金属离子中，$Cr^{3+}$ 的电价最高，有效水合离子半径最小，因此 $Cr^{3+}$ 最易置换蒙脱石层间的 $Na^+$、$Ca^{2+}$ 等阳离子。在吸附了 $Cu^{2+}$ 的蒙脱石及其热处理产物的 EPR 研究中，我们发现，水合铜离子进入层间后，并不是稳定地滞留在蒙脱石的层间，有相当一部分 $Cu^{2+}$ 进入到了 Si—O 四面体片中的复三方形孔洞中，也有部分 $Cu^{2+}$ 进入了八面体片中。这与 $Cu^{2+}$ 有较小的离子半径有密切关系，$Cu^{2+}$ 的离子半径为 0.073nm，与 $Al^{3+}$ 的离子半径（0.072nm）非常相近。$Cu^{2+}$ 进入八面体片后，对其晶体稳定性没有很大的影响。因此，蒙脱石对 $Cu^{2+}$ 的吸附量也较大。事实上，蒙脱石对 $Cu^{2+}$ 的这种吸附方式的转变涉及到了

它们之间吸附性质的变化，由交换性吸附转变为专性吸附。而$Pb^{2+}$、$Cd^{2+}$等离子的离子半径和有效水合离子半径相对较大，其中$Pb^{2+}$的离子半径和有效水合离子半径均比$Na^{+}$、$Ca^{2+}$的离子半径和有效水合离子半径大，它们与蒙脱石的层间阳离子发生交换反应相对要困难一些。因此，蒙脱石对$Cr^{3+}$、$Cu^{2+}$吸附容量要大些，而对$Pb^{2+}$、$Cd^{2+}$等离子的吸附容量相对较小。Freedman et al.（1994年）在研究矿物表面与金属离子的作用时发现，$Cd^{2+}$和$Mn^{2+}$很容易被碳酸钙吸附，其实这与它们有相近的离子半径有关。Ainsworth et al.（1994年）在研究铁氧化物对二价金属离子的吸附时指出，$Co^{2+}$、$Cd^{2+}$已明显地进入了铁氧化物的结构，但$Pb^{2+}$仍留在矿物的表面，这是由于$Pb^{2+}$有较大的离子半径，不易进入晶体结构。由此可见，离子半径对交换性吸附和专性吸附都有很大的影响。

伊利石的实验结果与蒙脱石的结果是不一致的，伊利石对$Pb^{2+}$有很好的选择性，明显高于$Cu^{2+}$、$Zn^{2+}$和$Cd^{2+}$。伊利石的结构特点为它的净电荷主要来自以Si—O四面体片中的$Al^{3+}\rightarrow Si^{4+}$的置换，因此重金属离子是被直接吸附在Si—O四面体上。这时高电价、小半径的离子最容易被吸附。武玫玲（1985年）认为，金属离子水合能的大小对其亲和力有较大的影响，具有低水合能的离子易产生层间脱水作用而被固定在层间位置。在$Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Cr^{3+}$五种重金属离子中，$Pb^{2+}$的水合能最小，因此进入层间后最易脱失配位体水而成为裸露的$Pb^{2+}$离子，同时$Pb^{2+}$的离子半径（0.132nm）与$K^{+}$的离子半径（0.133nm）非常相近，$Pb^{2+}$置换了伊利石层间的$K^{+}$后，对其原有的晶体结构没有明显影响，因此相对比较稳定。

高岭石对$Pb^{2+}$的吸附容量与选择性均很高，与蒙脱石的结果完全相反。高岭石晶体的永久电荷量很少，晶片之间主要依靠氢键连接，因此它的交换吸附量也有限，此时它的专性吸附作用相对显得比较重要。由于$Pb^{2+}$的水化能最小，因而它最易与高岭石表面进行配位反应，以化学吸附的方式被吸附在高岭石的表面。同时，

由于高岭石属于 1∶1 型层状硅酸盐矿物，因此不等价离子间的类质置换不管发生在 Si—O 四面体片还是 $Al—O_2(OH)_2$ 片中，金属阳离子都会被直接吸附在荷电的表面上，这一点与伊利石的吸附特点是一致的，低水化能、易脱失配体水的 $Pb^{2+}$ 容易被高岭石吸附。

在讨论蒙脱石、伊利石和高岭石对 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Cr^{3+}$ 五种重金属离子的吸附量时，我们引入一个参数——富集系数（$E$）：

$$E = C_{sample} / C_{solution}$$

式中　$C_{sample}$——样品中吸附的重金属离子量；

$C_{solution}$——吸附前溶液中的重金属离子含量。

蒙脱石、伊利石和高岭石对 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Cr^{3+}$ 的富集系数见表 11.3。

**表 11.3　蒙脱石、伊利石和高岭石对 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Cr^{3+}$ 的富集系数**

| 矿物材料 | $Cr^{3+}$ | $Cu^{2+}$ | $Pb^{2+}$ | $Zn^{2+}$ | $Cd^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 蒙脱石 | 0.9149 | 0.3552 | 0.5946 | 0.2800 | 0.2926 |
| 伊利石 | 0.4028 | 0.0225 | 0.5715 | 0.0227 | 0.0210 |
| 高岭石 | 0.4635 | 0.0109 | 0.1430 | 0.0338 | 0.0100 |

通过竞争吸附实验研究和富集系数的计算，我们可以发现在相近的 $10^{-6}$ 浓度下，矿物对重金属离子的富集能力是不相同的。对于蒙脱石，$E(Cr^{3+})>0.9$，说明它对 $Cr^{3+}$ 有很大的富集能力，在一定的条件下可用蒙脱石来净化 $Cr^{3+}$ 污染严重的水体。对于伊利石，$E(Pb^{2+})>E(Cr^{3+})$，说明它适合作为 $Pb^{2+}$ 的吸附载体。对于 $Cd^{2+}$，蒙脱石和伊利石的富集系数都较小，而高岭石的 $E(Cd^{2+})$ 最小，说明高岭石在一些体系中根本不会富集 $Cd^{2+}$，因此蒙脱石、伊利石和高岭石都不是理想的 $Cd^{2+}$ 去污载体。由于富集系数反映的是矿物-溶液体系中金属离子质量的变化，而吸附选择性反映的是矿物-溶液体系中金属离子摩尔浓度的变化，因此，两者之间有一定的差异。富集系数更直观地反映了矿物对重金属离子的相对富集能力。

## 11.4 pH 值对黏土矿物材料吸附重金属离子的影响

不同 pH 值条件下蒙脱石和高岭石对 $Cu^{2+}$、$Pb^{2+}$、$Cr^{3+}$ 的吸附实验结果表明，随着介质 pH 值的增大，高岭石和蒙脱石对重金属离子的吸附量明显增大。由于蒙脱石、伊利石和高岭石均属于层状硅酸盐矿物，在它们的表面存在—Al—OH、—Si—OH、—Fe—OH 等基团，这些基团通过对 $H^+$ 的解吸和缔合产生可变表面电荷，层状硅酸盐矿物质的这些可变电荷表面是产生重金属离子专性吸附的主要位点（Madejova J. et al，1996 年）。由于可变电荷会随介质 pH 值的改变而变化，因此介质 pH 值对专性吸附有很大的影响，并且在不同的 pH 值条件下，重金属离子的吸附方式也会发生改变。Stadler and Schindler（1993 年）对 Ca 基蒙脱石与 $Cu^{2+}$ 间的吸附作用进行了详细研究，在 pH<5.5 时，Ca 基蒙脱石对 $Cu^{2+}$ 主要是交换性吸附作用；pH>5.5 时吸附方式主要是 $Cu^{2+}$ 与铝醇基键合，$Cu^{2+}$ 以 ≡SOCuOH 形式被吸附在矿物质表面，并且吸附量明显比 pH<5.5 时的吸附量要大，这种吸附作用属于专性吸附作用。专性吸附作用存在的 pH 范围是相当广泛的，它不仅在 pH>ZPC 时（ZPC 代表电荷零点，当 pH>ZPC 时，黏土矿物表面带负电荷）可对重金属离子进行专性吸附，而且即使在 pH=ZPC（中性表面）或 pH<ZPC（表面带正电荷）条件下，仍可对重金属离子进行专性吸附。不少研究者还指出，专性吸附的离子能进入 stern 层，有时其数量相当大足以改变表面电荷的符号。

与吸附量的变化相适应，蒙脱石和高岭石的富集系数（$E$）也随着 pH 值的升高而增大，并且 pH 值越高，富集系数（$E$）增大越快。由于溶液中 $OH^-$ 浓度的增大，$OH^-$ 会与蒙脱石、高岭石表面的—Al—OH、—Si—OH、—Fe—OH 等基团中的 $H^+$ 结合，使得蒙脱石和高岭石脱失 $H^+$，而 $H^+$ 的脱失使重金属离子更易进入

八面体位置（Heller-Kallai and Mosser，1995 年）。与此同时，溶液 pH 值的增高，会使 Si—O 四面体片中的少量 $Si^{4+}$ 被溶出，这样也将增加蒙脱石和高岭石对重金属离子的吸附能力。

在实验中发现当介质溶液的 pH 值在 7.0 附近时，在溶液中出现了明显可见的沉淀，这种沉淀可能在更低的 pH 值条件下早已存在。因此，水合金属离子沉淀在黏土矿物表面也是随着溶液 pH 值的升高，黏土矿物吸附量明显增大的一个重要原因。O. Abollino et al.（2003 年）系统地研究了 pH 值对 Na 蒙脱石吸附重金属的影响，pH 值对 Na 蒙脱石吸附重金属的影响见图 11.2。发现 $Cu^{2+}$、$Cd^{2+}$、$Pb^{2+}$ 的吸附受 pH 值的影响较大。

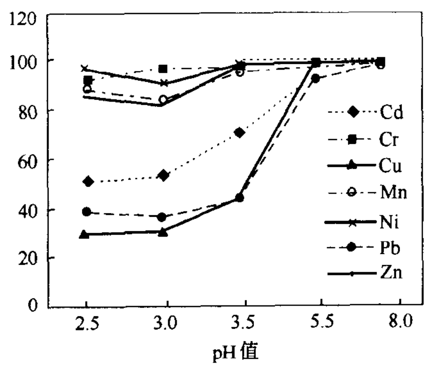



图 11.2　pH 值对 Na 蒙脱石吸附重金属的影响

## 11.5　黏土矿物材料/重金属离子界面反应机制

黏土矿物材料/重金属离子界面反应主要有下列机制。

### 11.5.1　离子交换吸附机理

自然界矿物发生类质同象替换，使得矿物形成永久电荷，为了平衡电荷常要吸附环境中异号离子。以蒙脱石矿物为例，在自然界可分为两种，即 Na-蒙脱石和 Ca-蒙脱石。前者常不易溶解于水，后者则相反，当环境中有 $Ca^{2+}$，则有反应：2Na-蒙脱石 $+Ca^{2+}$ ══ $Ca^{-}$ 蒙脱石

$+2Na^+$。在离子交换中必是等当量进行，且符合能量最低法则。Ca-蒙脱石与环境污水中或污染土壤中重金属离子、REE或是U、Th等放射性元素相遇时，就发生了下列吸附或离子交换反应：Ca-蒙脱石+$(Cu、Pb、Zn、Cd、REE、U、Th)^{(2\sim4)+}$ ══ (Cu、Pb、Zn、Cd、REE、U、Th)-蒙脱石$+Ca^{2+}$。依据这一原理，环境中重金属元素、REE、U、Th等就被蒙脱石固定，因此失去了进一步污染环境的能力，达到治理环境的目的。对于其他非金属矿物也有类似的反应，如沸石与环境中铵离子作用，有$NH_4^+$ + Na-沸石══$Na^+$ + $NH_4^+$-沸石，对于麦饭石吸附二价重金属离子有$(Cu、Pb、Zn、Cd、Hg)^{2+}$ + Ca-麦饭石 ══ (Cu、Pb、Zn、Cd、Hg)-麦饭石$+Ca^{2+}$等。

吸附元素常发生在矿物表面，可用Langmuir等温式来描述。其反应规律服从$-\ln(C_t/C_0)=kt$一级反应动力学方程，吸附的驱动力源于断键或晶格产生的永久负电荷（个别为正电荷），因此常存在吸附位争夺现象，对于带有永久负电荷的黏土矿物类、架状硅酸盐类等，pH值对其吸附交换容量（CEC）影响是明显的。当pH值较低时，$H^+$可占去吸附位而使CEC减少，不利于污染元素有效去除。但在碱性条件下，被吸附的离子将由简单离子变为复合离子而发生沉淀作用，或是低配位数向高配位数转变，而不利于吸附反应发生。前者如$Cr^{3+}$转为$Cr(OH)_3$，后者为$MoO_4^{2+}$转变为$Mo_7O_{24}^{6-}$。因此大多数非金属矿物吸附重金属离子都有其最佳pH值（通常为pH=6～7）。

### 11.5.2 配合作用机理

表面配合作用模型主要是用来描述氧化物颗粒表面的专属性吸附行为，根据表面配合模式，重金属离子在颗粒表面的吸附作用是一种表面配合反应，反应趋势随溶液pH值或羟基基团的浓度增加而增加，因此表面配合反应主要受酸碱度影响。经过红外光谱分析证明，硅酸盐中有大量$SiO_4^{4-}$、$AlO_4^{5-}$基团，在固-液体系中硅酸盐颗粒表面可以与水形成水合氧化物盖层，表面呈负电性，有利于配合作用产生，硅酸盐颗粒表面羟基基团（SiOH）离子反应可表

示为：

$$SiOH = SiO^- + H^+$$

$$SiOH + H^+ = SiOH_2^+$$

若以 M 代表环境中 Cu、Pb、Zn、Cd 等污染元素，则硅酸盐对重金属离子之间可能发生的配合作用可归纳为：

$$SiOH + M^{2+} = SiOM^+ + H^+$$

或 $$SiO^- + M^{2+} = SiOM^+$$

$$SiOH + MOH^+ = SiOMOH + H^+$$

或 $$SiO^- + MOH^+ = SiOMOH$$

$$SiOH + M^{2+} = SiOM^+ + H^+$$

或 $$2SiO^- + M^{2+} = (SiO)_2M$$

层间配合作用。在黏土矿物层与层之间是分子引力相联结，重金属离子可以进入层间与 $SiO^-$ 发生配合作用。Dubbin 等曾讨论了不同浓度 $CrCl_3$（200～2400mol/L）溶液与蒙脱石的作用，并考察了 Cr 在蒙脱石层间的存在状态，Cr 在蒙脱石层间是与硅酸基团中氧形成了层内球状聚合物，硅酸基中氧属软酸，而 Cr 属于软碱，因而两者可形成牢固的配合物。Carr 的工作表明在溶液中 Cr 周围的配位体是 $OH^-$，而不是 $H_2O$，这种 Cr-OH 配合物具有催化作用，一旦第 1 个 Cr-OH 配合物被嵌入层内之后，以后的 Cr-OH 就易进入层内。溶液中 Cr 与 $OH^-$ 形成层内球形聚合物，最终以 Cr-O-Si 形式而滞留在层内。

### 11.5.3 共沉淀机理

非金属矿物还可以通过自身溶解作用所产生的阴离子与污染元素产生共沉淀作用而达到修复环境的作用。自然界的磷灰石是一种分布广泛的矿物，由于成分复杂性，常影响其化学反应类型及矿物自身的稳定性，利用溶解的磷灰石可去除溶液或矿山土壤中的 Pb（100%）、Cd（37%～99%）、Zn（27%～99%）。早期的工作认为磷灰石去除环境中重金属主要为吸附作用机制，Mectal 则认为污水中铅的去除基本上是通过磷灰石的溶解作用，而后沉淀出 $Pb(PO_4)_3(CO_3)_3(F, OH)$ 或 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$。Xu 等的工作认

为 Pb 在溶液中可以形成 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$、$Pb_{10}(PO_4)_6Cl_{12}$、$Pb_{10}(PO_4)F_2$，它主要取决于环境中 $Cl^-$、$F^-$ 的存在量。而且铅的沉淀物类型严格受 pH 值控制。

## 11.6 黏土矿物材料对重金属污染土壤的修复

### 11.6.1 重金属污染物在环境中的存在形式

重金属污染物在大气、水、沉积物、土壤、植物等体系中均有分布，在不同体系中的存在形式不同。重金属在土壤中的存在形式、土壤重金属污染主要是由于使用污泥和污水灌溉造成的，污水中工业废水占 60%～80%，且成分复杂，都不同程度含有生物难以降解的重金属。我国农田污染区中除 Cd、Hg 外，比较明显的还有 Pb、As、Cr 和 Cu 等。石灰性污灌土壤 0～20cm 土层中，Pb、Cd 主要以碳酸盐结合态和硫化物残渣态存在，其次是有机结合态，交换态、吸附态较少。总的来看，Pb 吸附态大于交换态，而 Cd 则相反。影响 Pb、Cd 形态分布的主要因素有土壤的 pH 值、有机质含量、腐殖酸组成和碳酸钙含量等。土壤有机质对 Cr 的还原作用很明显，随灌溉水进入土壤的 Cr 可被有机质迅速还原，而黏土矿物对 Cr 有强烈的吸收和固定作用，在土壤中不易移动，也较难被植物吸收，这是 Cr 只在表层和耕作层累积的主要原因。而对于 Hg 来说，它的有效形态主要与土壤中的硫、氯化物及有机肥料含量有关。在砷污染的土壤中，主要以水溶性砷和钙砷为主，铝砷和铁砷最低。土壤中的重金属污染物主要被固定在土壤耕作层中，这些重金属一旦进入土壤，就可能存留几千年。

### 11.6.2 重金属在水中的存在形式

目前中国水污染主要来自工业废水的排放，对水污染危害最大的是有毒化学废水和重金属。近年来中科院地理所等对长江水环境中重金属的背景值进行了较深入的考察，结果表明河水中大部分元素主要以悬浮颗粒态存在，而溶解组分的重金属浓度较低，并且总量越是偏高的元素，以悬浮颗粒态存在的比例也越高。这一特征与

区域条件有密切联系，当地理风化强烈时，悬移质含量直接影响水环境中元素浓度分布。同时化学风化微弱使元素难以释放，河水碱性偏低更使溶解态重金属浓度偏低。对黄河的重金属特征的报道表明，河水中含砷量沿程变化与水土流失程度密切相关。

### 11.6.3 重金属在沉积物中的存在形式

20 世纪 60 年代末期以来，大量研究已表明无论是自然状态还是受到严重污染的水体沉积物中重金属的含量均远远大于上覆水溶液中的重金属含量。通过各种途径进入水环境的重金属，绝大部分随物理、化学、生物及物理化学作用的进行，迅速转移到沉积物中或通过悬浮物转移到沉积物中。水体中重金属含量的分布往往无规律，而在沉积物中重金属的分布则表现出明显的水平分布规律。李英等对柞水银铅矿地表沉积物中污染物的相态分析表明，沉积物中重金属赋存状态及特征为：Pb 主要趋向于同 Fe/Mn 水合氧化物、碳酸盐相结合，Cu 主要形成残渣相和有机质相，而 Zn 易同 Fe/Mn 水合氧化物、碳酸盐结合；Pb、Zn 以非残渣相为主要成分，Cu 以残渣相为主要成分。沉积物中重金属的含量除了受水体中重金属的负荷和沉积物-水界面环境条件的影响外，还受沉积物自身性质的影响。陈静生等的研究指出，我国东部河流沉积物中 Cu、Zn、Pb、Cd、Co 的含量具有显著的相关性和共同的变化趋势，这些元素的含量与小于 2$\mu$m 和 2～8$\mu$m 粒级的沉积物百分含量呈明显正相关，与沉积物的平均粒径呈明显负相关。沉积物中重金属含量与沉积物中铝氧化物含量的相关性最明显，反映了清洁沉积物中重金属的含量主要受区域地球化学背景因素的影响。沉积物中铁、锰氧化物和有机质的含量与重金属含量之间的相关性受沉积物中黏土矿物含量的影响，揭示了沉积物中黏土矿物作为沉积物中铁、镁氧化物和有机质的机械基质的重要意义。

### 11.6.4 层状硅酸盐矿物对重金属污染的治理途径

#### 11.6.4.1 天然黏土矿物对环境的自净化作用

在环境对重金属污染的自净化过程中，黏土矿物起着重要作用。陈静生等在分析了我国东部河流沉积物中重金属含量与沉积物

主要性质的关系后发现，沉积物中铁、锰氧化物和有机质的含量与重金属含量之间的相关性受沉积物中黏土矿物含量的影响显著。沉积物中的黏土矿物对于沉积物吸持重金属通常具有双重贡献，它们既能直接吸持重金属，又可作为沉积物中铁、锰氧化物和有机碳等的机械基质，从而间接地影响沉积物对重金属的吸持。在土壤中，黏土矿物是土壤胶体的主体，土壤胶体的自净化作用在某种程度上是黏土矿物性质的体现。当有毒物质进入土壤后，土壤胶体首先吸附带相反电荷的离子或络合物，如金属离子或化学农药，使污染物质的活性和扩散性大大减弱，也抑制了污染物质参与再循环。其次，黏土矿物层内表面积不仅可吸附交换性离子，还可以把一些有毒的阳离子吸持在层间的晶架结构内而成为固定离子，消除了污染物的毒害。鲁春霞等的研究表明，蒙脱石、伊利石和高岭石对铅的吸附力要比对钙的吸附力大 2～3 倍，进入土壤中的 Pb 大部分可被土壤固定。土壤中的铬以正三价最稳定，除土壤胶体对三价 Cr 有强烈的吸附作用外，土壤中的高岭石和蒙脱石对 Cr 的吸附作用也较强。土壤对 As 的吸附则以黏土矿物中铁、铝的氢氧化物为主。土壤及黏土矿物对 Cd 的吸附性能，与 Cd 的性质和土壤特征有密切关系。土壤对铜的吸附作用中，土壤所含层状硅酸盐（如高岭石、伊利石）的边面和断键具有可变电荷吸附态，可对 Cu 离子产生专性吸附，其机制与氧化物相似。但也有人认为膨润土对 Cu 的吸附机制是由于黏土体系中产生氢氧化物沉淀的结果。土壤中的黏土矿物还具有吸附固定外加锌的能力，它们在吸附固定锌的容量上存在差异，2∶1 型黏土矿物较 1∶1 型黏土矿物有更高的固定容量，2∶1 型黏土矿物在水化潮湿与干燥压缩后可使锌进入到晶层间，从而将其固定。

11.6.4.2 层状硅酸盐矿物作为吸附剂处理重金属污染物

现代工业废水的处理一般用活性炭作吸附剂。但由于活性炭造价较高，再生复杂且费用昂贵，使污染处理在经济上难以承受。黏土矿物中天然矿物如沸石、蒙脱石和高岭石等具有比表面积大、吸附性能良好的特点，功能可与活性炭媲美，又具有储量丰富、来源

广、成本低的有利因素，因此用黏土矿物作吸附剂去除污染，有巨大的社会经济效益和生态环境效应。

近年来不断见到有关用改性的层状硅酸盐矿物来处理环境重金属污染的报告。如将蛇纹石磨细的矿粉（0.25～0.33mm）在650～700℃下煅烧，可以制得对Cu、Ni、Co和Mn具有强烈吸附能力的吸附剂，用于工业和生活废水的处理；又如沈学优等通过膨润土、高岭土、伊利石处理水中重金属的研究，发现膨润土的效果最好。

11.6.4.3 利用层状硅酸盐矿物治理矿区重金属污染

层状硅酸盐在风化过程中，发生的阶段变化影响到其对重金属的吸收。在风化过程中，无论是三八面体云母还是二八面体云母均可成为自然Cu的载体。这为我们提供了一种新的防治重金属污染的思路：利用层状硅酸盐矿物作为重金属元素的“载体”，使得这些重金属元素进入层状硅酸盐矿物内而不是污染地下（表）水或土壤。对于矿山开发过程中（废石堆放、尾砂排放等）重金属元素经常造成的地下（表）水和土壤污染的处理，这种方法是可行的。废石堆或尾砂池的环境属于自然风化的环境，可以将云母或其他层状硅酸盐置于这种环境内，由于风化云母可以使Cu相对富集，我们可以利用这一效应使Cu或其他重金属元素与之发生反应，从而达到防治污染的目的。同时在矿山开采过程中，云母或其他层状硅酸盐往往作为脉石矿物，数量多且难以处置，如果用于环境治理，不仅可达到环境保护的目的，而且也附带有巨大的经济效益。有关这方面的研究还处于开始阶段，其具体作用机理、实际应用效果、开发潜力如何，还有待实验研究和进一步的探讨。

目前，国内外对于利用黏土矿物治理环境重金属污染的研究多有报道，而对于其他层状硅酸盐矿物如云母、蛇纹石、绿泥石等对重金属作用方面的研究也方兴未艾。层状硅酸盐矿物用于重金属污染治理的可行性已颇受肯定，但其具体的作用机理、应用方式还有待进一步研究、开发。鲁安怀认为，有必要应用环境矿物学的理论和方法，以地质体的岩性单元为依据，开展土壤背景重金属含量及

其来源、分布、分配、转化与迁移规律等的系统研究，查明土壤中重金属与具体矿物之间的环境平衡关系，深化对土壤中重金属形态特征的认识，最终能提出建立和保护土壤中重金属与矿物之间的环境平衡机制，提高土壤本身的治污能力。可见，利用层状硅酸盐矿物治理重金属污染是可行的，但尚需进行更加深入细致和有针对性的研究。

# 12 有机/无机复合柱撑黏土矿物材料对毒害有机污染物的吸附特征

## 12.1 有机/无机复合柱撑蒙脱石对苯酚的吸附特性

柱撑蒙脱石具有很高的比表面积及热稳定性，其 Lewis 酸性较高。同时，由于柱撑蒙脱石独特的极性、孔径分布和高比表面积，因而是一种潜在的吸附环境污染物的物质。在土壤和地下水中，人为因素的有机-无机化学物质日益造成严重的环境污染问题。由于黏土矿物对土壤中有机分子的滞留、输送和化学转变具有重要的作用，所以目前人们对黏土-有机物反应试验以及采用黏土作吸附剂和催化剂处理被污染的废水十分感兴趣。苯酚类物质是一类有毒的有机化合物，它们代表着一类较复杂的污染物，应从废水及地下水中除去。研究表明，当苯酚化合物的浓度达到百万分之几时，便会对土壤微生物产生毒性。在国家环境保护局分类的几种有机化合物中，主要污染物就是苯酚。由于苯酚的低溶解度，弱电离能力和低汽化压力，以及经氧化作用和氧化聚合作用可能形成腐殖酸和黄腐酸产物，使得处理土壤中的苯酚和清除废水中的苯酚的工作复杂化。Zielke et al.（1988 年）研究了柱状、薄层状和羟基-间层状蒙皂石对氯苯酚的吸附，Srinivasan et al.（1990 年）用有机-无机黏土吸附工业废水中的苯并芘及多氯苯酚，Michot et al.（1991 年）用表面活性剂改性的黏土矿物处理含多氯苯酚的污水。而用柱撑蒙脱石吸附污水中的苯酚则未见报道。

### 12.1.1 有机/无机复合柱撑蒙脱石的制备

选用的蒙脱石为广东和平蒙脱石，经提纯、干燥、粉碎后过200目筛。柱撑蒙脱石按文献的方法制备。将广东和平蒙脱石（阳离子交换容量CEC为57mmol/100g），用阳离子交换法将原土转化为钠型土（CEC提高至86mmol/100g），取其中小于2$\mu$m的颗粒配成4.5g/L的土浆。然后配制$AlCl_3$溶液50ml，不断搅拌，慢慢滴入浓度为1mol/L的$Na_2CO_3$溶液，使羟铝比$[OH^-]/[Al^{3+}]=2.4$，反应温度控制在60℃，滴加完毕后继续反应2h，60℃陈化2d。然后在不断搅拌条件下，将柱化剂滴入钠化后的蒙脱石浆液中，使Al/蒙脱石=10mmol/g，滴完后继续反应2h，陈化2d。离心洗浆至无法检测出$Cl^-$，80℃干燥。柱撑蒙脱石样品记为PMt。

有机蒙脱石和有机柱撑蒙脱石用溴化十六烷基吡啶制备。将溴化十六烷基吡啶配成浓度为1.0g/L的溶液，用相当于蒙脱石CEC的有机物加入用$Na_2CO_3$钠化后的蒙脱石和柱撑蒙脱石的悬浮液中，搅拌4h，离心清洗数次，80℃干燥。有机蒙脱石记为OrMt，有机柱撑蒙脱石记为OrPMt。

### 12.1.2 吸附实验方法

分别用蒙脱石、柱撑蒙脱石、有机蒙脱石、有机柱撑蒙脱石吸附苯酚。在150ml碘量瓶中，分别加入50ml浓度为10mg/L、30mg/L、50mg/L、70mg/L、90mg/L的苯酚溶液，再加入0.5g蒙脱石、柱撑蒙脱石、有机蒙脱石、有机柱撑蒙脱石，盖紧后，固定在恒温振荡器中，在25℃以120r/min振荡1h，离心后取上层清液，测定其中的苯酚残余量，计算水中苯酚的去除率。其中水中苯酚的含量用4-氨基安替比林分光光度法测定。

吸附是化学物质分子被黏土颗粒表面束缚的物理化学过程。本文采用间歇平衡法测定蒙脱石及柱撑蒙脱石对苯酚的吸附常数及吸附等温线。取一定量的黏土与一定浓度的苯酚溶液混合，在恒温振荡器上振荡，直到苯酚的浓度在固、液两相中达到平衡。测定液相中苯酚的浓度，再通过差减法求出固相中苯酚的浓度，最后求出吸

附量。用线性回归法求出苯酚在蒙脱石中的吸附常数。通常有三种吸附模型来描述化学吸附行为，Langmuir 吸附等温方程，Freundlish 吸附等温方程和 Linear 吸附等温方程。一般有机物在黏土上的吸附满足于 Freundlish 吸附等温方程。即：

$$C_s = K_d \cdot C_{eq}^a$$

式中，$C_s$ 是平衡时吸附于蒙脱石上苯酚的浓度，mg/g；$K_d$ 是吸附常数；$C_{eq}$是平衡时液相中苯酚的浓度，mg/L；$a$ 是 $C_{eq}$ 的指数项常数。

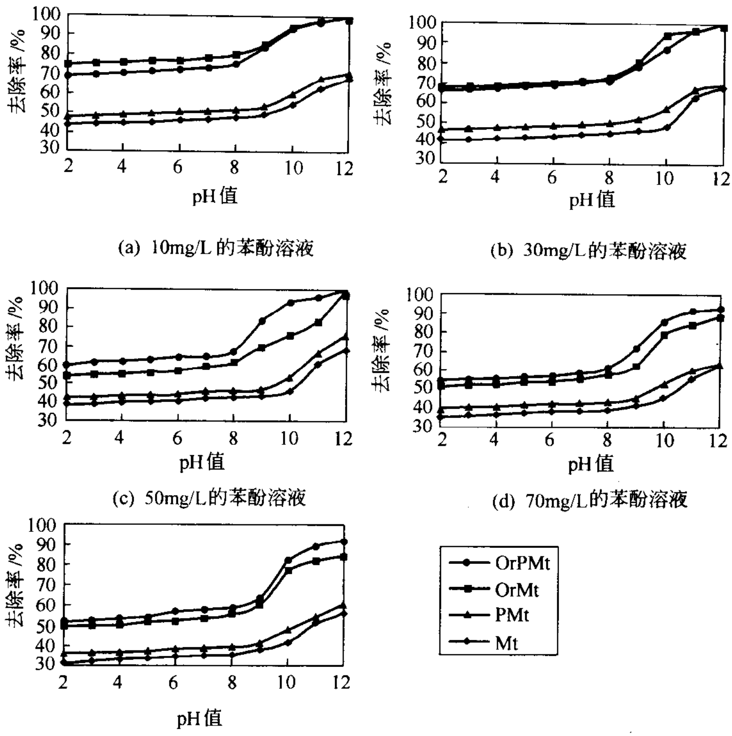
### 12.1.3 pH 值对吸附性能的影响

pH 值、振荡时间及柱撑蒙脱石的用量等对水中苯酚的除去都会有影响。用 0.5g 柱撑蒙脱石吸附处理水中的苯酚，吸附液 50ml，浓度分别为 10mg/L、30mg/L、50mg/L、70mg/L、90mg/L。

在一系列三角瓶中，使其苯酚浓度以及蒙脱石的浓度均相同。调节各瓶内的 pH 值至设置的 pH 值范围内，达到吸附平衡后，分析测定，求出吸附量 $C_s$，观察吸附量随 pH 值变化的情况。pH 值对蒙脱石、柱撑蒙脱石吸附不同浓度苯酚的影响见图 12.1。

实验表明，在苯酚浓度较小时（10 mg/L），OrMt 的除去率大于OrPMt 的除去率，苯酚浓度为 30mg/L 时 OrMt 的除去率与 OrPMt的除去率非常接近，当苯酚浓度为 50mg/L 时，OrPMt 对苯酚的除去率开始大于 OrMt 对苯酚的除去率。因此苯酚浓度＜30mg/L 时，OrMt 对苯酚的吸附量大于 OrPMt 对苯酚的吸附量，随着苯酚浓度的增大，OrPMt 对苯酚的吸附量则大于 OrMt 对苯酚的吸附量。在不同的苯酚浓度下，PMt 对苯酚的除去率始终大于 Mt 对苯酚的除去率。说明 PMt 对苯酚的吸附量始终大于 Mt 对苯酚的吸附量，且不受苯酚浓度变化的影响。

另外从图中可以看出，各种蒙脱石对苯酚吸附随 pH 值的曲线大致有两个转变点：第一个转变点出现在 pH＝8 处；第二个转变点大致出现在在 pH＝10 处。因此可以把蒙脱石对苯酚吸附随 pH




(a) 10mg/L的苯酚溶液　(b) 30mg/L的苯酚溶液　(c) 50mg/L的苯酚溶液　(d) 70mg/L的苯酚溶液　(e) 90mg/L的苯酚溶液

图 12.1　pH 值对蒙脱石、柱撑蒙脱石吸附不同浓度苯酚溶液的影响

值的曲线分为三个阶段：(a) 物理吸附阶段，当 pH 值为 3～8 时，苯酚以中性分子 $C_6H_5OH$ 的形式存在，各种蒙脱石对苯酚的吸附仅通过其外表面对苯酚进行物理吸附，因此吸附量相对较低；(b) 离子交换吸附阶段，pH 值为 8～10 时，苯酚开始离子化，各种蒙脱石对苯酚的吸附除通过其外表面对苯酚进行物理吸附外，还可通过离子交换吸附在蒙脱石的层间，此时，吸附量增大较快；(c) 化学吸附阶段，pH>10时，溶液中苯酚的分子大部分已离子化，各种蒙脱石对苯酚的吸附除通过其外表面对苯酚进行物理吸附和离子交换吸附外，还可与蒙脱石或柱撑蒙脱石的表面酸位吸附，形成化

学键，使吸附量增大，此时，蒙脱石或柱撑蒙脱石对苯酚的吸附将达到最大值。

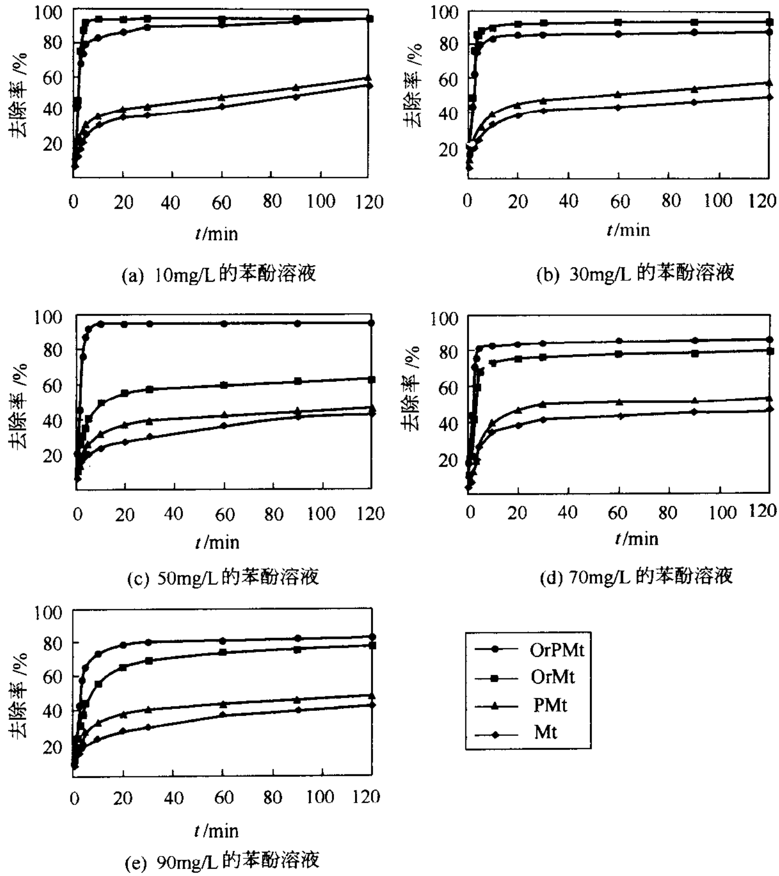



图 12.2　振荡时间对蒙脱石吸附不同浓度苯酚的影响

水中苯酚的除去率与其存在的状态有关。苯酚的离解常数为 $K_a=1.1\times10^{-10}$，$pK_a=9.95$。因此，pH<9.95 时，苯酚以中性分子 $C_6H_5OH$ 的形式存在，容易被有机改性的蒙脱石吸附；当 pH>9.95时，苯酚则主要以阴离子 $C_6H_5O^-$ 的形式存在，当它与

有机改性的蒙脱石及柱撑蒙脱石作用时，除被溴化十六烷基吡啶阳离子吸附外，还可与晶层中的其他阳离子及柱化离子结合，使其吸附作用增强，除去效果也明显增强。考虑处理污水的实际情况，为了不使水中的碱度过大，蒙脱石处理水中苯酚的适宜 pH 值为 8～10，本实验选用的 pH 值为 10。

### 12.1.4 吸附平衡时间对吸附性能的影响

在一系列 150ml 的磨口三角瓶中，固定 pH 值为 10，温度为 (25±2)℃，振荡速度为 120 r/min，试验振荡时间对蒙脱石吸附不同浓度苯酚（10mg/L、30mg/L、50mg/L、70mg/L、90mg/L）的影响，见图 12.2。

实验表明，有机改性的柱撑蒙脱石振荡 5min 后，其吸附不同浓度苯酚的除去率都接近极大值，很快便达到了吸附平衡。随着振荡时间的增加，苯酚除去率变化不大。而有机蒙脱石需大约 20min 达到吸附平衡，柱撑蒙脱石需 30min 达到吸附平衡，而蒙脱石则需 90min 才能达到吸附平衡。当振荡时间 30min 时，所有样品对水中苯酚的除去率都接近于最大，所以本实验中振荡时间选用 30min。

### 12.1.5 蒙脱石吸附苯酚的饱和吸附曲线

采用间歇平衡技术，可获得柱撑蒙脱石对苯酚的吸附等温曲线。在一系列 150ml 的磨口三角瓶中，固定 pH 值为 10，温度控制在（25±2)℃，振荡速度为 120r/min，吸附平衡时间为 30min。振荡达平衡吸附以后，离心分离，测定液相中的苯酚的浓度，根据下式计算黏土中的苯酚的浓度 $C_s$。

$$C_s(\mathrm{mg/g})=\frac{[C_0(\mathrm{mg/L})-C_{eq}(\mathrm{mg/L})]\times V(\mathrm{ml})}{W(\mathrm{mg})}$$

式中，$C_s$ 为平衡时吸附于黏土的苯酚的浓度；$C_{eq}$ 为平衡时苯酚在水相中的浓度；$C_0$ 为初始时苯酚在水相中的浓度；$V$ 为液相的体积；$W$ 为黏土的质量。

所选定的黏土以及苯酚的浓度范围，要使其吸附量最好保持在 20%～80%之间；苯酚的浓度一定要小于其在水中的溶解度；每一条

吸附等温线浓度覆盖范围最大浓度与最小浓度之比应大于或等于 50。

根据 $C_s$ 和 $C_{eq}$ 两组最基本的实验数据，可以绘出 $C_s$-$C_{eq}$ 吸附等温线图，蒙脱石对苯酚的等温吸附线见图 12.3，蒙脱石对苯酚的 $\lg C_s$-$\lg C_{eq}$ 关系见图 12.4，用线性回归分析法可求出 $C_s=K_dC_{eq}^a$ 中的吸附常数 $K_d$ 和指数项常数 $a$。

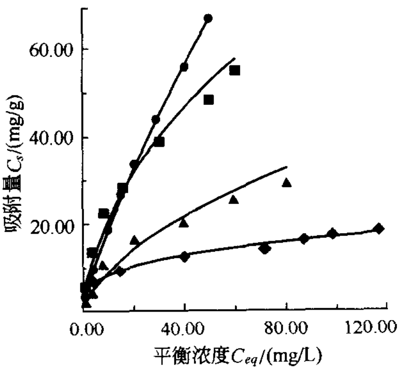



图 12.3 蒙脱石对苯酚的等温吸附线

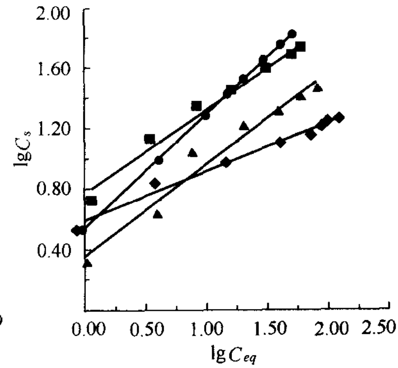


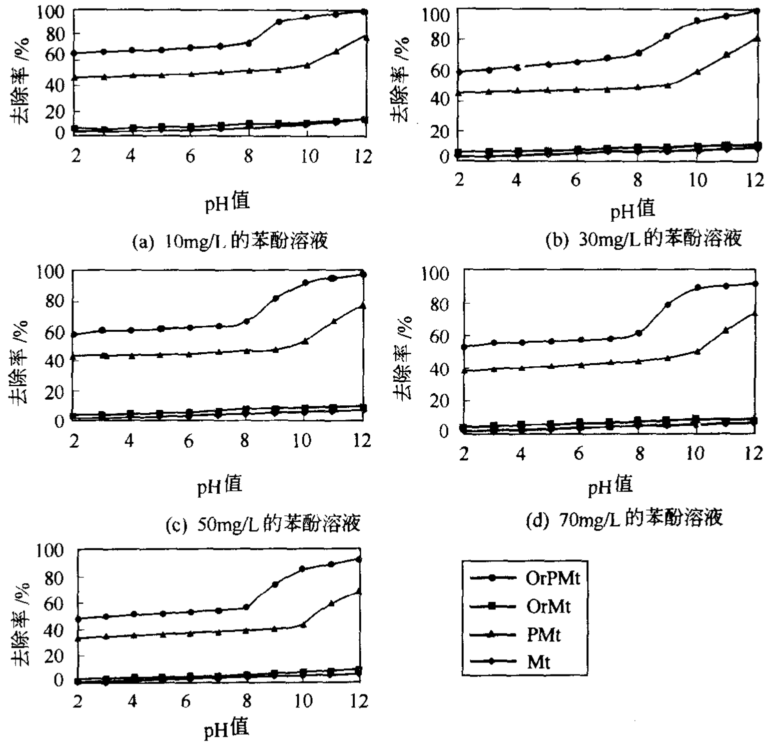

图 12.4 蒙脱石对苯酚的 $\lg C_s$-$\lg C_{eq}$ 关系

OrPMt、OrMt、PMt、Mt 的 Freundlish 吸附等温方程分别为：

$C_s$(OrPMt) = $3.2C_{eq}^{0.7709}$、$C_s$(OrMt) = $6.5C_{eq}^{0.5175}$、$C_s$(PMt) = $2.4C_{eq}^{0.5879}$、$C_s$(Mt) = $3.6C_{eq}^{0.3462}$。

### 12.1.6 循环再吸附实验

将吸附苯酚后的 OrPMt、OrMt、PMt、Mt 烘干，然后于 500℃ 灼烧，将灼烧后的产物磨细，其中灼烧后的 OrMt 用 1.0g/L 的溴化十六烷基吡啶溶液吸附记为 OrMt，灼烧后的 OrPMt 则先用少量的 $Na_2CO_3$ 溶液处理后，再与浓度为 1.0g/L 的溴化十六烷基吡啶反应制成有机柱化黏土，仍记为 OrPMt。分别再进行苯酚吸附实验。图 12.5 为经 500℃灼烧以后 pH 值对 OrPMt、OrMt、PMt、Mt 再吸附不同浓度（10mg/L、30mg/L、50mg/L、70mg/L、90mg/L）苯酚




(a) 10mg/L 的苯酚溶液　(b) 30mg/L 的苯酚溶液　(c) 50mg/L 的苯酚溶液　(d) 70mg/L 的苯酚溶液　(e) 90mg/L 的苯酚溶液

图 12.5　经 500℃灼烧以后 pH 值对蒙脱石再吸附苯酚的影响

溶液的影响图，图 12.6 为振荡时间对蒙脱石循环再吸附不同浓度苯酚的影响图，结果发现，OrMt 与 Mt 都失去了吸附活性，OrPMt 的吸附量略有下降而 PMt 的吸附量则略有增加。

表 12.1 为柱撑蒙脱石经 500℃灼烧以后，循环再吸附苯酚的柱撑蒙脱石的比表面积与层间距。由表 12.1 可知，Mt 经 500℃灼烧后，层间距塌缩，比表面积也大大减少。PMt 经 500℃灼烧后，层间柱撑的 Keggin 离子发生分解，并与蒙脱石层面之间发生化学键合，在蒙脱石层间形成 $Al_2O_3$ 柱。因此，经灼烧后的柱撑蒙脱石其表面积略有增大，层间距稳定在 1.83nm。有机改性后的柱撑

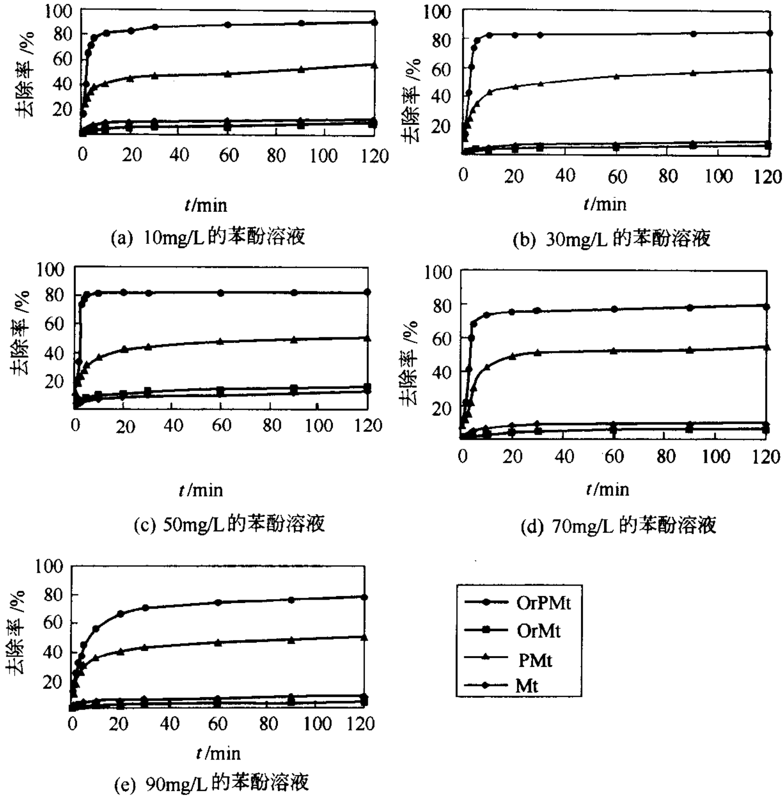



图 12.6 振荡时间对蒙脱石再吸附苯酚的影响

蒙脱石因有机物吸附在层间柱上，层间距也略有增大。

**表 12.1 循环再吸附苯酚的柱撑蒙脱石的比表面积与层间距**

| 样　　品 | 比表面积/($m^2$/g) | 层间距/nm |
|---|---|---|
| Mt | 56 | 1.54 |
| PMt | 214 | 2.15 |
| OrPMt | 137 | 2.53 |
| 500℃灼烧的 Mt | 15 | 1.02 |
| 500℃灼烧的 PMt | 239 | 1.83 |
| 500℃灼烧的 OrPMt | 220 | 1.83 |

### 12.1.7 柱撑蒙脱石吸附苯酚的机理

天然蒙脱石具有较好的吸附性能，但直接用于工业废水处理，其效果往往不好。这是由于天然蒙脱石比表面积较小，且为亲水性物质，经高温处理其吸附性会消失，故无法循环利用。而柱撑蒙脱石对苯酚具有较强的吸附作用，具有这种吸附作用不仅依赖于柱撑蒙脱石的比表面积，而且还依赖于柱撑蒙脱石吸附剂的孔结构和表面组分。柱撑蒙脱石对苯酚的吸附作用，与蒙脱石层间的 $Al_2O_3$ 柱对苯酚的吸附有关。而采用金属氧化物改性黏土，可以经受高温灼烧及氧化作用，因此，采用柱撑金属氧化物黏土除去废水和土壤中的有机污染物是一个行之有效的办法。

图 12.7 为表面活性剂改性柱撑蒙脱石对苯酚再生性吸附的图示。柱撑蒙脱石制备完成以后，经 350℃ 灼烧处理，其层间的 Keggin 离子便会分解并与蒙脱石层面之间发生化学键合，在蒙脱

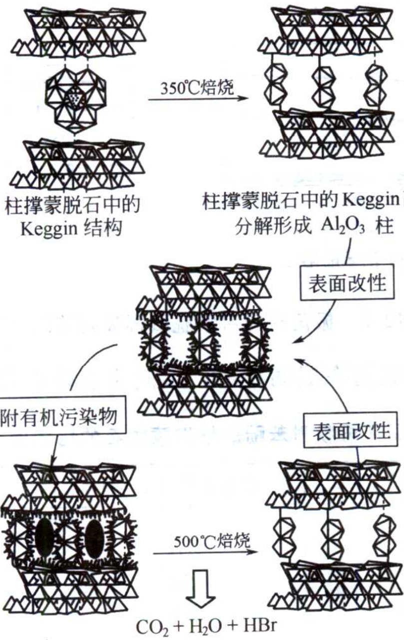



图 12.7　表面活性剂改性柱撑蒙脱石对苯酚再生性吸附的图示

石层间形成 $Al_2O_3$ 柱；然后用溴化十六烷基吡啶与柱撑蒙脱石反应，因柱撑蒙脱石含有较强的表面酸性，故溴化十六烷基吡啶便吸附在柱撑蒙脱石的 $Al_2O_3$ 柱和层面上；再将有机改性后的柱撑蒙脱石与苯酚溶液反应，苯酚便被吸附在柱撑蒙脱石的层柱之间，有机改性后的柱撑蒙脱石虽然表面积比未改性的柱化黏土小，但由于其吸附的溴化十六烷基吡啶有很强的亲苯酚性，故有机改性后的柱撑蒙脱石吸附苯酚的能力很强，吸附苯酚后的有机柱化黏土很难脱附；因此只有将吸附产物于 500℃灼烧，灼烧后吸附的有机物氧化，生成 $CO_2$ 和 $H_2O$ 及极少量的 HBr，而柱化黏土用少量的 $Na_2CO_3$ 处理后，再与溴化十六烷基吡啶反应制成有机柱化黏土而可循环使用。

## 12.2 有机插层蛭石对苯酚和氯苯的吸附特性研究

黏土矿物由于颗粒细小，一般具有较大的比表面积，在无水条件下对非离子型有机物有较好的吸附能力。但在有水条件下，由于黏土矿物表面具有亲水性，水分子对吸附位的竞争作用使黏土矿物从水中吸附非离子型有机污染物的能力大大减弱。

通过离子交换，用某种有机阳离子把黏土矿物中原先存在的层间无机水合阳离子置换出来，使其从亲水性变为疏水性，同时又增加黏土矿物中的有机质含量，可大大增加黏土矿物从水中去除非离子型有机污染物的能力，从而使有机黏土矿物可以作为环境有机污染物的良好吸附剂使用。

近年来在国内外，有机黏土矿物对环境中的有机污染物的吸附作用得到了大量的研究，所研究的黏土矿物基本上都是蒙脱石。研究表明，有机蒙脱石对非离子型有机污染物的吸附机制有两种，主要取决于有机阳离子的大小。用长链季铵盐阳离子（如十六烷基三甲基铵，$HDTMA^+$）制成的有机蒙脱石，它的有机碳含量高，对水中有机污染物的吸附主要依靠层间季铵盐阳离子的烷基链组成的有机相。因此对有机污染物的吸附作用实际上是有机污染物在有机

蒙脱石中的有机介质与水的一种分配过程。分配过程的吸附等温线是直线型的。用短链季铵盐阳离子（如四甲基铵，$TMA^+$）制成的有机蒙脱石，它的有机碳含量低，而自由的、不带电的矿物内表面（即硅氧面，—Si—O—Si—）面积大，它对水中有机污染物的吸附主要依靠疏水性的硅氧面。当这些硅氧面被有机污染物铺满后，它就失去进一步的吸附能力，即对有机污染物的吸附量有一最大限度，故用短链季铵盐阳离子制成的有机蒙脱石的吸附等温线一般是 Langmuir 型的。

关于有机插层蛭石对环境有机污染物的吸附作用研究甚少。蛭石是 2∶1 型结构的层状铝硅酸盐矿物，其结构中的层电荷为 $x=0.6\sim0.9$，比蒙皂石（$x=0.2\sim0.6$）要高，比云母（$x=1$）低，且层电荷主要由四面体层中 $Al^{3+}$ 代替 $Si^{4+}$ 产生的剩余负电荷引起的，部分来源于八面体片的三价铁引起的剩余正电荷，两者抵消后的净负电荷即为层电荷数。从成因上来看，蛭石是云母族矿物蚀变到蒙皂石族矿物的中间产物。已有的研究表明，黏土矿物的类型对插层产物的催化性能（特别是对质子催化反应）具有明显的影响。用层电荷主要来自四面体层中 $Al^{3+}$ 代替 $Si^{4+}$ 引起的贝得石或皂石制备成的插层黏土其催化性能明显优于用层电荷主要来自八面体层中的蒙脱石或汉克脱石制备成的插层黏土。这种差别的根源在于四面体层中 Si—OH—Al 键的质子化作用能产生较强的 Brφnsted 酸位，而在蒙脱石或汉克脱石中这种 Si—OH—Al 键相对较少。显而易见，对于蛭石或云母等矿物，其四面体替位产生的层电荷及自身的热稳定性远高于蒙皂石，将它们进行插层改性，其稳定性、催化性能及吸附性能将会更好。蛭石矿物也是我国的优势非金属矿种，其矿床储量通常是大型和超大型的，其矿物也相对较纯，蛭石的选矿及提纯都比膨润土容易，因此开展蛭石矿物的环境属性和污染治理的研究具有广阔的应用前景。蛭石具有高层电荷的特点，因此其不带电的硅氧面面积少，这是其缺点。但也正是其层电荷高，它可以通过离子交换吸附更多的季铵盐阳离子，故有机插层蛭石具有有机碳含量高的优点，这有利于它通过分配过程对水中非离子型有机

污染物的吸附。苯酚和氯苯都属于非离子型有机污染物，本文主要研究有机插层蛭石对苯酚和氯苯的吸附作用。

### 12.2.1 材料与方法

有机插层蛭石的制备见第6章。为了研究有机插层蛭石对水中有机污染物的吸附机制，本文分别利用四种材料进行吸附苯酚和氯苯的实验，并以吸附苯酚和氯苯的多少为质量指标。

这四种材料的情况如下。

① HDTMA-100：蛭石经相当于其100%CEC的十六烷基三甲基铵（$HDTMA^+$）量处理而得，其有机碳含量为15.39%。

② HDTMA-50：蛭石经相当于其50%CEC的十六烷基三甲基铵（$HDTMA^+$）量处理而得，其有机碳含量为7.35%。

③ HDPY：蛭石经相当于其100%CEC的十六烷基吡啶（$HDPY^+$）量处理而得，其有机碳含量为23.33%。选用HDPY的目的在于对比不同种类有机阳离子对吸附能力的影响。

④ VER：蛭石磨细样，其有机碳含量为零。

本文采用批量平衡法测定以上四种吸附剂对苯酚和氯苯的吸附系数。取一定量的黏土与一定浓度的有机污染物溶液混合，在振荡器上振荡，直到有机污染物在固、液两相中达到平衡，测定平衡液相中有机污染物的浓度，再通过差减法计算出固相中有机污染物的浓度，最后求出去除率或吸附量。其中水中苯酚的含量用4-氨基安替比林分光光度法测定，氯苯的含量用紫外分光光度法测定。

### 12.2.2 吸附平衡时间对吸附性能的影响

固定苯酚的浓度为1000mg/L、氯苯溶液的浓度为100mg/L，吸附剂的用量为0.5g，试验振荡时间对吸附剂的吸附性能的影响。振荡时间对有机插层蛭石吸附苯酚的影响见图12.8，其中去除率=(1－平衡浓度/开始浓度)×100%。

实验表明，在5min后有机插层蛭石已吸附了相当数量的苯酚和氯苯，在60min后完全达到平衡。因此后面的吸附实验的振荡时间都在60min以上，以保证吸附实验都达到平衡状态。

从图12.8还可看出，有机插层蛭石HDTMA-100对苯酚和氯

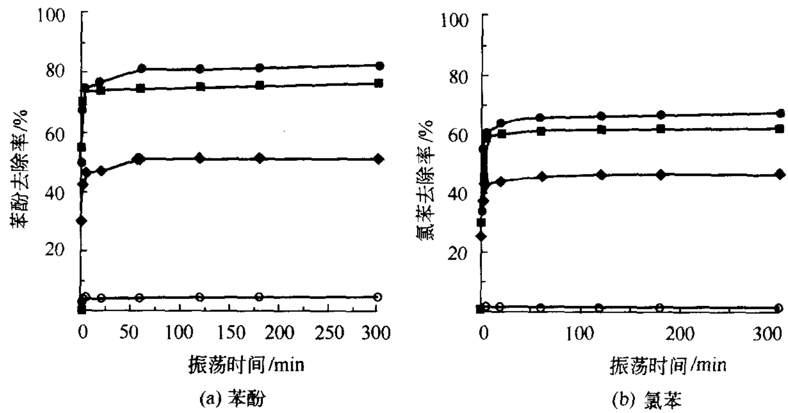



图 12.8 振荡时间对有机插层蛭石吸附苯酚的影响

●—HDTMA-100；◆—HDTMA-50；■—HDPY；○—VER

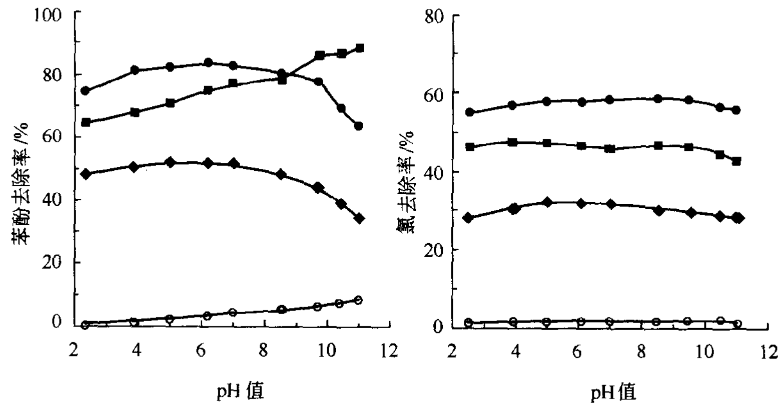
苯的吸附能力最强，蛭石对苯酚吸附较小，对氯苯基本不吸附，说明经过有机插层处理后蛭石的吸附能力大大提高。HDTMA-50 的吸附能力比 HDTMA-100 弱的原因在于其有机碳含量少。而 HDPY虽然有机碳含量较 HDTMA-100 高，但吸附能力比 HDTMA-100 弱，反映了不同季铵盐阳离子对吸附能力的影响，可能是吡啶环的亲水性较强的缘故。

### 12.2.3 pH 值对吸附性能的影响

固定苯酚溶液的浓度为 1500mg/L，氯苯溶液的浓度为 150mg/L，吸附剂的用量为 0.5g，平衡振荡时间为 1h，观察各吸附剂对苯酚的去除率随 pH 值变化的情况。pH 值对有机插层蛭石吸附苯酚和氯苯的影响见图 12.9。

实验表明，在所研究的 pH 值范围内，蛭石对苯酚吸附作用较小，对氯苯则基本不吸附。而有机插层蛭石对苯酚和氯苯有显著的吸附作用，说明蛭石的层间无机阳离子被季铵盐阳离子插层置换后对有机污染物的吸附能力大大提高。

HDTMA-100 和 HDTMA-50 在中性溶液（pH 值为 7 左右）




(a) 苯酚　　(b) 氯苯

图 12.9　pH 值对有机插层蛭石吸附苯酚和氯苯的影响

●—HDTMA-100；◆—HDTMA-50；■—HDPY；○—VER

中对苯酚的吸附能力最强，在酸性和碱性溶液中其吸附能力都有所减弱，特别是在 pH>10 时其吸附能力显著下降。苯酚的离解常数为 $K_a=1.1\times10^{-10}$，$pK_a=9.95$。因此，当 pH<9.95 时，苯酚主要以中性分子 $C_6H_5OH$ 的形式存在，容易被有机蛭石的烷基有机相以疏水键方式吸附。当 pH>9.95 时，苯酚则主要以阴离子 $C_6H_5O^-$ 形式存在，由于离子的带电性质，它在水中的溶解度很高，有机蛭石对它的吸附能力减弱。

HDPY 的情况与 HDTMA 大不相同。随 pH 值的升高，其吸附能力也逐步提高，也就是碱性溶液环境有利于 HDPY 对苯酚的吸附，表明十六烷基吡啶阳离子对阴离子 $C_6H_5O^-$ 有较强的吸附能力。pH 值对 HDTMA 和 HDPY 的吸附能力的不同影响，反映了不同季铵盐阳离子制成的有机蛭石的性质上的差别。有机蛭石对氯苯的吸附基本上不受 pH 值变化的影响。相对而言，在 pH 值为 7 时，HDPY 对苯酚的吸附能力较 HDTMA 弱，因此在制备有机插层蛭石吸附剂时，选用十六烷基三甲基铵比选用十六烷基吡啶的性能要好。

### 12.2.4 吸附等温线

吸附是化学物质分子被黏土颗粒表面束缚的一种物理化学过程。通常有三种吸附模型来描述化学吸附行为，Langmuir 吸附等温方程、Freundish 吸附等温方程和 Linear 吸附等温方程。Langmuir 吸附等温方程和 Freundish 吸附等温方程描述的都是单分子层化学吸附行为，它们的吸附等温线形状有点相似，都是低浓度时相对吸附量大，在高浓度时逐渐达到饱和，不同在于前者描述的是吸附表面是均一的，而后者描述的吸附表面不均一。吸附等温线的类型对于判断吸附机制非常有用。

在一系列 150ml 的磨口三角瓶中，固定 pH 值为 7，吸附剂用量为 0.5g，苯酚和氯苯溶液加入量为 50ml，振荡时间为 1h。由于苯酚和氯苯的溶解度相差较大，因此平衡浓度的范围也不同。振荡达平衡以后，离心分离，测定液相中的苯酚和氯苯浓度，吸附剂对苯酚和氯苯的吸附量根据下式计算：

$$C_s(\mathrm{mg/g})=\frac{[C_0(\mathrm{mg/L})-C_{eq}(\mathrm{mg/L})]\times V(\mathrm{L})}{W(\mathrm{g})} \tag{1}$$

式中，$C_s$ 为平衡时黏土对苯酚的吸附量；$C_0$ 为苯酚溶液的初始浓度；$C_{eq}$ 为平衡时苯酚溶液的浓度；$V$ 为液相的体积；$W$ 为黏土的重量。

本实验选用的苯酚溶液的初始浓度分别为 1mg/L、50mg/L、100mg/L、150mg/L、200mg/L、300mg/L、350mg/L 和 400mg/L。根据实验结果绘制的 $\Gamma$-$C$ 吸附等温线，有机插层蛭石对苯酚和氯苯的吸附等温线如图 12.10 所示。

从图 12.10 (a) 可以明显看出，有机蛭石对苯酚的吸附等温线为 Freundlish 型的，而蛭石对苯酚的吸附等温线为 Linear 型，但其吸附很小。用回归分析法可求出有机插层蛭石对苯酚的吸附常数 $K$，以及相关系数 $r$。

HDTMA-100、HDTMA-50、HDPY 对苯酚的吸附等温方程分别为：

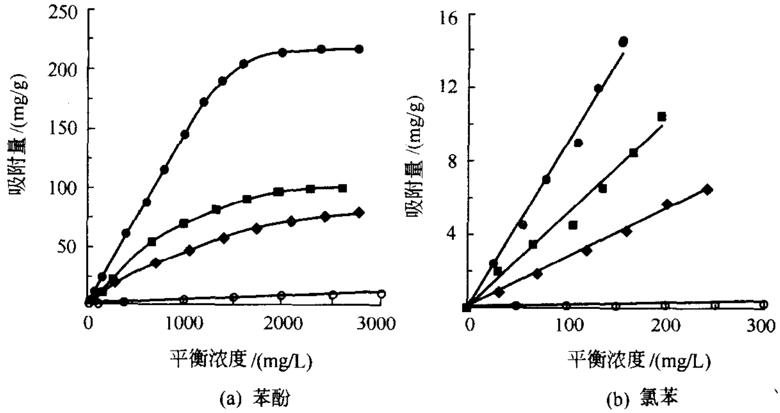



图 12.10 有机插层蛭石对苯酚和氯苯的吸附等温线

●—HDTMA-100；◆—HDTMA-50；■—HDPY；○—OVER

$$C_s(\text{HDTMA-100})=0.3345C_{eq}^{0.8604},\quad r=0.9844$$

$$C_s(\text{HDTMA-50})=0.3069C_{eq}^{0.719},\quad r=0.9779$$

$$C_s(\text{HDPY})=0.2577C_{eq}^{0.79},\quad r=0.975$$

从图 12.10（b）可以明显看出，有机插层蛭石对氯苯的吸附等温线是 Linear 型的。用线性回归分析法可求出各个线性吸附等温线方程，以及相关系数 $r$。

HDTMA-100、HDTMA-50、HDPY 对氯苯的吸附等温方程分别为：

$$C_s(\text{HDTMA-100})=0.0899C_{eq},\quad r=0.99$$

$$C_s(\text{HDTMA-50})=0.0272C_{eq},\quad r=0.99$$

$$C_s(\text{HDPY})=0.0511C_{eq},\quad r=0.9822$$

在所研究的苯酚溶液浓度范围内，有机插层蛭石对苯酚的吸附行为完全可用 Freundlish 吸附等温方程来描述。有机插层蛭石对苯酚的吸附是其层间的季铵盐阳离子所组成的有机相与无机矿物表面共同作用的结果，其吸附苯酚的机制实际上是苯酚在水相与有机蛭石矿物表面（包括层间域）之间的竞争吸附。

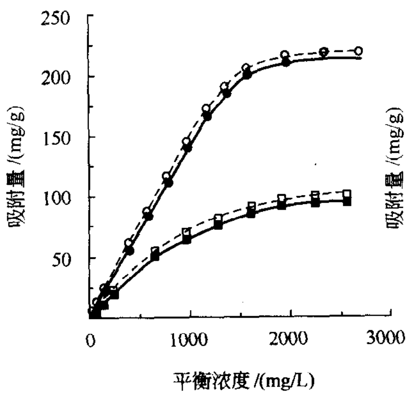
在所研究的氯苯溶液浓度范围内，$C_s$ 与 $C_{eq}$ 良好的线性相关关系

表明有机蛭石对氯苯的吸附行为完全可用 Linear 吸附等温方程来描述。HDTMA 对氯苯的吸附能力大于 HDPY 对氯苯的吸附能力。未经季铵盐阳离子处理的蛭石原矿对氯苯的吸附作用很弱。以上实验表明，有机插层蛭石对氯苯的吸附位在于其层间的季铵盐阳离子所组成的有机相，而不是无机的矿物表面，其吸附氯苯的机制实际上是氯苯在水和有机相（有机插层蛭石层间）之间的一种分配过程。

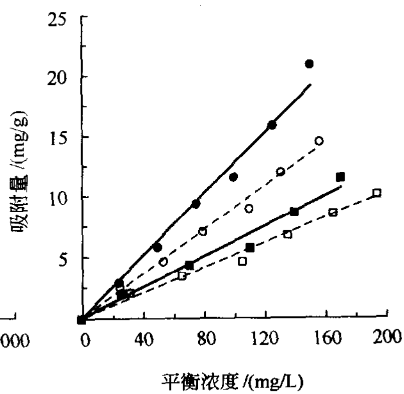
### 12.2.5 有机插层蛭石对苯酚和氯苯同时存在的吸附

在实际的工业废水中，由于有机污染物常常不只一种，则可能出现各种有机污染物互相竞争吸附而使有机插层蛭石的吸附能力降低的可能情形。为了考察有机插层蛭石在多种有机污染物存在时的吸附能力，本文研究了有机插层蛭石同时吸附苯酚和氯苯的情况。

首先研究在氯苯存在的情况下有机插层蛭石对苯酚的吸附行为。固定 pH 值为 7，吸附剂用量为 0.5g，氯苯浓度为 150 mg/L，水溶液加入量为 50ml，振荡时间为 1h。氯苯存在时有机蛭石对苯酚吸附等温线见图 12.11（a）。



(a) 氯苯存在时有机蛭石对苯酚吸附等温线(虚线代表无氯苯存在)



(b) 苯酚存在时有机插层蛭石对氯苯的吸附等温线(虚线代表无苯酚存在)

图 12.11 有机插层蛭石对苯酚和氯苯同时存在的吸附等温线

●○—HDTMA-100；■□—HDPY

可以看出，在水中同时存在氯苯和苯酚两种有机污染物时，有机插层蛭石对苯酚的吸附能力因氯苯存在而稍有降低。吸附等温线仍然是 Freundish 型的，经回归分析法得到的吸附等温线方程如下：

$$C_s(\text{HDTMA-100})=0.2261C_{eq}^{0.8098},\quad r=0.9745$$

$$C_s(\text{HDPY})=0.1862C_{eq}^{0.7255},\quad r=0.9835$$

前面研究表明，有机插层蛭石对苯酚和氯苯都有较好的吸附能力，因此在水中同时存在氯苯和苯酚两种有机污染物时，有机插层蛭石无疑会同时吸附这两种有机污染物。因为竞争吸附，有机插层蛭石吸附苯酚的能力有所下降，但由于氯苯的浓度较低，因此下降的幅度很小。

下面研究苯酚的存在对有机蛭石吸附氯苯的影响。固定 pH 值为 7，吸附剂用量为 0.5g，苯酚浓度为 1500 mg/L，水溶液加入量为 50ml，振荡时间为 1h。苯酚存在时有机插层蛭石对氯苯的吸附等温线见 12.11（b）。

与吸附苯酚的情况相反，有机插层蛭石对氯苯的吸附能力并未因苯酚的存在而降低，相反由于苯酚的存在，其吸附氯苯的能力还有较大提高。吸附等温线仍然是直线型的，经线性回归分析法得到的线性吸附等温线方程如下：

$$C_s(\text{HDTMA-100})=0.1278C_{eq},\quad r=0.9847$$

$$C_s(\text{HDPY})=0.0657C_{eq},\quad r=0.9729$$

在苯酚存在时有机插层蛭石对氯苯吸附能力的提高，是因为有机插层蛭石吸附苯酚后，增加了层间域的有机碳含量（与苯酚不存在时相比），从而更有利于对氯苯的吸附。

### 12.2.6 有机蛭石对环境污染物的吸附机制及其环境意义

人造大孔径沸石、活性炭等吸附剂的吸附能力主要源于其较大的比表面积和良好的微孔结构。有机插层蛭石的比表面积较小（一般小于 $50m^2/g$），因此其吸附机制完全不同于人造大孔径沸石、活性炭等吸附剂。

蛭石原矿对苯酚和氯苯吸附作用较小。从 HDTMA-50 到 HDTMA-100，随着蛭石层间有机碳含量提高，其吸附能力大幅提高，因此有机插层蛭石层间有机物的存在及其含量多少对其吸附能力的影响极大。蛭石经季铵盐处理后，一方面使蛭石的亲水性降低，疏水性提高，另一方面又增加了有机质含量，因此大大增加了蛭石从水中去除非离子型有机污染物吸附能力。有机插层蛭石对苯酚和氯苯的吸附实验表明，其吸附等温线分别为 Freundish 型和直线型，表明有机插层蛭石对苯酚和氯苯的吸附过程，实际上对应着表面吸附和分配过程两种机制。

有机插层蛭石对苯酚和氯苯都具有较强的吸附能力。更重要的是，这种吸附能力并不因两者的竞争吸附而有所减弱，特别是对氯苯的吸附，在吸附了其中的一种（苯酚）后对另一种（氯苯）的吸附能力有所增强，也就是说多种有机污染物的存在产生了协同效应，进一步增大了有机插层蛭石的吸附容量。有机插层蛭石的这种性质对处理含有多种有机污染物的废水具有重要的实用价值。

# 13 黏土矿物材料对放射性废物的处理处置

## 13.1 引言

1896 年贝克勒尔发现铀的放射性，居里夫妇向法国科学院先后宣布发现放射性元素 Po 和 Ra 以来，放射性核素就逐渐被人们发现和分离，并逐步在工业、农业、国防、科研和医学等领域得到了应用，如工业探伤、农业育种、核武器研制、同位素示踪、核能发电等。放射性核素为人类的进步做出了贡献，但由此产生的放射性废物对环境构成的放射性污染的问题却不容轻视。放射性废物的管理不仅是一个涉及到多方面技术的问题，而且它对社会、政治等方面的影响更为复杂。放射性废物储存这一问题使社会公众产生了恐惧。为消除这种恐惧，使放射性废物得到最终的处置是解决放射性污染的最佳办法。几十年来，各国科学家对放射性废物的处理、处理方法研究日益重视，并取得了一定进展。

根据国家环境保护局颁布的《城市放射性管理办法》中的规定："含人工放射性核素、比活度大于 $5.4\times10^{-7}$ Ci/kg，或含天然放射性核素、比活度大于 $2\times10^{-6}$ Ci/kg 的污染物，应作为放射性废物看待。"放射性废水、废气和固体废物统称为放射性"三废"。放射性废物又根据其比活度大小分为高、中、低水平放射性废物。

放射性废物作为 20 世纪大量涌现的新型垃圾，它与其他生活垃圾、工业垃圾和一般的化学污染的主要区别在于前者具有放射性，而且与存在的化学状态无关。每一种放射性核素都有一定的半衰期，能放射出具有一定能量的射线，除了在核反应条件下，任何

化学物理或生化的处理都不能改变放射性这一特征。当这些核素释放到环境中以后，可通过外照射或内照射作用于人体。此外，放射性废物中还往往含有其他对环境和人体有害有毒作用的化学物质。因此对放射性废物处置的根本目的就是将它们与人类环境隔离开来，确保随后返回到环境之中的放射性核素不会对人类造成不适当的照射，以保护生态环境、人类的健康和安全。然而由于人类对放射性物质的认识和了解有一个过程，因此，对放射性废物的处置方式也在不断的变化。其发展大致可以分为 3 个阶段。

20 世纪初期，人类对放射性的认识还很肤浅，当时只知道可用放射性进行治疗（如镭），而没有意识到它对人类身体和环境的危害，所以最初的放射性废物大多采取就地填埋方式，处置过程不存在选址过程，因此也就没有什么处置程序。随着人类对放射性及其废物认识的深入，其处置方式发生了变化，20 世纪 40～60 年代期间，美国、英国、法国、前苏联等放射性废物大国对放射性废物采取了陆地简单浅埋及海洋处置方式，但随后出现的一系列事故（如美国 1982～1984 年地下水污染事故等）证明简单浅埋方式还是很不安全。进入到 20 世纪 70 年代以后，随着人类环境意识的逐渐提高以及对放射性废物的进一步了解和认识，人类对放射性废物处置程序逐渐走向规范和完善，环境保护和人类健康保护被放到了很重要的位置，而且世界各国都把经过严格地质选址程序（严格的场址选址、设计、建造、运行管理）的地质处置看作是较为理想的处置方式。

我国的放射性废物处置方面的研究工作自 20 世纪 70 年代开始的，但其中也有一个认识的过程。在 70 年代末，我国在开始为低、中放射性废物处置做准备时，曾经以为这是一个比较简单的事情。经过 20 年经验和挫折的积累，才逐渐明白了低、中放射性废物并不是纯粹的工程技术问题，首先它是一个与特定场址和特定处置工程设施有关的工程安全、环境保护、公众辐射防护和社会可接受性问题，要求做很多的地质基础工作，要求包括地质体在内的多重屏障效能的可靠性。总之，放射性废物处置的阶段变化，反映出了人

类对放射性废物处置中地质处置方案的认识和重视。而其地质处置的核心问题就是处置场的选址和环境评价，其中涉及的专业领域十分广泛，除了放射性化学、原子物理、管理学等专业知识外，还涉及到地质学问题，如土壤物理学、岩体力学、水文学、水文地质学、水文地球化学、构造地质学、土木工程学、地球物理学等。从当前IAEA（国际原子能机构）和我国制定的场址选址程序和评价标准来看，地质学问题是放射性废物处置过程中极其重要的一个问题，它直接关系着处置库的封闭性能和安全运行，因此各个国家都十分重视废物处置中的地质学研究。放射性废物地质处置的根本目的就是要以地质观点选择合适的处置场所，使被处置的废物在处置后数百年（中低放射性废物）乃至上万年的时间（高放射性废物）跨度里，被封闭在一个有限的地质空间内，不致危及到人类的生存环境和生命健康。其中涉及的地质问题主要有：地质构造、水文地质、水文地球化学、地球物理、矿物岩石、岩土工程和地质灾害等。

当被处置的放射性核素从包装体释出后，其迁移过程受工程屏障（如黏土）和地质介质的阻滞作用，这种作用主要表现为核素与黏土矿物之间的吸附反应：离子交换、物理吸附、表面配合、矿化等，其吸附机理严格受地质介质的矿物成分影响和控制。例如铀元素的 $UO_2^{2+}$ 形式是酸性体，容易被黏土中的负电荷胶体吸附固定，在天然水中的迁移范围通常很小；而 $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ 和 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 的形式是碱性体，在一般以带负电荷胶体占优势的黏土中不易被吸附，因此可以稳定地迁移很远。

放射性核废物的最终安全处置已成为世人关注的问题。目前世界上处置高放核废物的主要方法是将核废物密封处理后，深埋于结晶岩等地质层中，利用放射性自然衰变的特性，在较长时间内将其封闭，使放射强度逐渐减弱，消除污染。但经过很长时间的自然变迁和浸蚀，放射性核素有可能从容器中泄漏，在地质介质中迁移并返回生物圈。地质材料的表面作用过程直接控制着放射性核素的迁移。因此，要实现安全可靠的核废物地下处置，必须研究放射性核素在复杂的地质介质中的行为和机制。国际上对放射性废料的处理

一般是用铅滤毒罐密封后深埋。如果埋藏滤毒罐时，用钠蒙皂石即工业上的斑脱岩粉末封闭滤毒罐，会有十分理想的隔绝效果。滤毒罐埋深一般至少为 500m，当其置于埋藏洞中之后，周围用斑脱岩粉填塞。开始时斑脱岩粉末被水饱和，从围岩处吸收水分，然后膨胀与岩石及滤毒罐融为一体，并且因斑脱岩粉密度大，避免了滤毒罐与围岩发生理化反应而导致核污染。例如，瑞典在距斯德哥尔摩以西 250km 的一个废弃铁矿中建立地下试验站，进行外界称之为“缓冲堆试验”。在不同的水力条件下，放射性废料储藏罐周围填充蒙脱石粉。因放射衰变所产生的温度梯度推动孔隙水从滤毒罐周围和岩石方向移动，使滤毒罐周围 1～3cm 的区域不久即完全达到饱和，黏土矿物膨胀与岩石形成致密结构。开始时水从不连续的承压水岩石节理或裂隙中向黏土矿物中迁移，但当孔隙大于 0.1mm 时，立即会被渗进的黏土矿物封闭。随着核能利用的日益增多，处理核废料将是一个极为重要的环境问题。应该说黏土矿物是首选的理想密封物质。高岭石、蒙脱石和绿泥石等黏土矿物具有很高的吸附能力，可选作为废物库的回填材料。

## 13.2 环境中放射性污染物质的来源

环境中放射性污染物质有天然来源和人为来源。天然放射性核素有$^{40}K$、$^{238}U$、$^{232}Th$ 等，形成土壤放射性的本底值。地壳中 U 的含量为 $3.5\times10^{-4}\%$，Th 的含量为 $1.1\times10^{-3}\%$。土壤中 U 的含量为 $1\times10^{-4}\%$，Th 的含量为 $6\times10^{-4}\%$。由天然放射性核素所造成的人体内照射剂量和外照射剂量都很低，对人类的生活没有表现出不良影响。自第二次世界大战后，人为放射性物质大量出现，使地球上的放射性污染发生了明显的变化，人为放射性核素主要有$^{137}Cs$、$^{134}Cs$、$^{90}Sr$、$^{240}Pu$、$^{131}I$ 等。当前环境中放射性污染人为来源主要有下列几个方面。

### 13.2.1 核试验

分为大气层核试验和地下核试验两种。大气层核试验产生的放

射性落下灰是迄今土壤环境的主要放射性污染源。放射性落下灰的沉降可分为3种情况。(a) 局地性沉降：颗粒较大的粒子因重力作用而沉降于爆心周围几百公里的范围内；(b) 对流层沉降：较小的粒子则在高空存留较长时间降落到大面积的地面上，其中进入对流层的较小颗粒主要在同一半球同一纬度绕地球沉降，沉降时间一般在爆炸后20～30d，在爆心的同一纬度附近造成带状污染；(c) 全球沉降或平流层沉降：百万T级或以上的大型核爆炸，产生的放射性物质带入平流层，然后再返回地面，造成世界范围的沉降，平均需0.5～3年时间。

放射性沉降物对公众的照射包括经由吸入近地空气中的放射性核素和食入放射性污染的食物及水引起的内照射、空气中核素造成浸没外照射和地面沉积核素造成的直接外照射。导致内照射的主要核素有$^{14}C$、$^{137}Cs$、$^{90}Sr$、$^{144}Ce$、$^{3}H$、$^{131}I$、$^{239\sim241}Pu$、$^{241}Am$、$^{89}Sr$、$^{140}Ba$、$^{238}U$和$^{54}Mn$等，导致外照射的主要核素有$^{137}Cs$、$^{95}Zr$、$^{106}Ru$、$^{140}Ba$、$^{144}Ce$、$^{103}Ru$和$^{140}Ce$等。封闭较好的地下核爆炸对参试人员造成的剂量或剂量负担都很小，但偶然情况泄漏和气体扩散使放射性物质从地下泄出，造成局部范围的污染。

### 13.2.2 核武器制造、核能生产和核事故

军事放射性物质生产和核武器制造可能导致放射性核素的常规和事故释放，造成局地和区域性环境污染。核能生产涉及整个核燃料循环，其中包括的主要环节有铀矿开采和冶炼、$^{235}U$的浓缩、燃料元件制造、核反应堆发电、乏燃料储存或后处理及放射性废物的储存和处置，放射性物质在整个核燃料循环的各个环节间循环。核事故主要有民用核反应堆事故、军用核设施、核武器运输、卫星重返和辐射源丢失等。这些生产过程和核事故都有可能释放放射性污染物质，成为重要污染源。

1957年9月发生的前苏联车尔雅宾克钚生产中心一个容量为300m$^3$的储存罐中存放着约70～80t的硝酸盐乙酸盐形态的高放射性废液，其放射性活度为1 Ebq，腐蚀及程序监测系统失效导致冷却系统损坏，罐内温度升高，水分蒸发，沉渣干燥后温度高达

300～350℃，随即发生爆炸，其当量约达 70～100t TNT，罐中放射性核素有 10%（约为 100PBq）因弥散而释入环境，其中主要是 $^{144}Ce+^{144}Pr$（66 %）、$^{95}Zr+^{95}Nb$（24.9%）、$^{90}Sr+^{90}Y$(5.4%) 和 $^{106}Ru+^{106}Rh$（3.7 %），此外还有 $^{137}Cs$、$^{89}Sr$、$^{147}Pm$、$^{155}Eu$ 和 $^{239,240}Pu$ 等。事故发生时放射性烟云上升到约 1000m 的高空，11h 内在厂区周围约 300km 范围内形成一个椭圆形的放射性沉积区，其边界上 $^{90}Sr$ 的地面沉降密度为 $4KBq/m^2$（为全球落下灰水平的 2 倍）。此后，沉积的核素在一定程度上又出现了再分布，1d 后污染区面积达到 15000～23000$km^2$，涉及人口约 27 万。

### 13.2.3 放射性同位素的生产和应用

放射性同位素的生产及其在工业、医疗、教学、研究中等日益广泛的应用和相关的废物处置，也会对公众造成一定剂量的照射。密封源中的放射性同位素一般不会被释放，但放射性药盒中的同位素、$^{14}C$ 和 $^{3}H$ 最终会向环境释放，其释放总量与生产总量大致相当。商用及医用同位素的生产量一般很难估计，对其生产和应用过程中的释放报道也很少见。据估计，日本对 $^{14}C$、$^{125}I$、$^{3}H$ 和 $^{131}I$ 每百万人的使用量分别为 512 GBq、611 GBq、14 GBq 和 34 GBq；1987 年英国商用 $^{14}C$ 生产厂流出物排放总量为 32 TBq，相当于每百万人 55 GBq。

### 13.2.4 矿物的开采、冶炼和应用

除作为核燃料原料的含铀矿物以外，煤、石油、泥炭、天然气、地热水（或蒸汽）和某些矿砂中的含量也比较高，其开采、冶炼和应用一定程度上也会释放放射性废物到环境中去，给土壤环境带来一定的污染。煤矿会排放放射性物质氡。煤中天然放射性核素的平均比活度 $^{40}K$ 为 50 Bq/kg，$^{238}U$ 为 20 Bq/kg，$^{232}Th$ 为 200 Bq/kg，而中国煤中这 3 种核素的平均比活度分别为 104 Bq/kg、36 Bq/kg 和 30 Bq/kg。磷酸盐矿物中含有放射性核素 $^{232}T$、$^{40}K$、$^{238}U$ 和 $^{226}Ra$ 等，磷肥中 $^{238}U$ 和 $^{226}Ra$ 的比活度分别为 4000 Bq/kg$P_2O_5$ 和 1000 Bq/kg$P_2O_5$，全球每年消耗的磷肥量相当于 $3000\times10^4$t $P_2O_5$，成为环境中可迁移的 $^{226}Ra$ 最重要的来源之一。

### 13.2.5 建筑材料的生产和应用

目前所用的建筑材料放射性核素比活度为 7～4000 Bq/kg，而建筑材料的放射性与生产它的原料所含放射性核素量有直接关系。生产建筑材料所采用的原料一般为黏土、岩石、矿物及工业废料。这些原料所含放射性核素含量有很大差别。例如对于喷发和火山喷发的矿物和岩石（花岗岩、凝灰岩、浮岩）等具有高的天然放射性核素单位活性，而对于碳酸盐矿物（大理石、石灰石、白云石）则放射性核素单位活性比较低，对于砂、砾石、土壤等天然放射性核素的单位活性属于中等，对于陶瓷制品具有不高的天然放射性核素的单位活性，而硅酸盐制品和硅酸盐混凝土则放射性核素的单位活性要比陶瓷制品低。混凝土由于填料种类不同，它的天然放射性核素单位活性波动范围比较大。而对于用工业废料生产的建筑材料则具有高的天然放射性核素的单位活性，例如：矿渣、热电站炉灰、粉煤灰等。对于这些工业废料在用于生产建筑材料时，最好进行处理，改变所含放射性核素的单位活性。

在建筑材料中所含的放射性核素有镭-226，钍-232，钾-40，含有这些放射性核素的放射性物质，随着房屋高度的增加浓度会减少。例如：在地下室空气中放射性物质的浓度比大气中放射性物质要高出 8～25 倍。且镭射气的半衰期为 3.83 昼夜。它衰变成氡。在大气中可以上升到 7000 m 高度。由于氡放射物对人体严重危害，所以必须控制它在房间中的浓度。室内的外照射来源主要有宇宙射线，贯穿建筑物的室外 γ 辐射，室内空气中氡、子体的 γ 辐射和建筑材料中天然放射性核素的 γ 辐射。由于在一定的纬度和海拔高度下，宇宙射线的辐射剂量为一常值，可较准确地来自估算结果或从实测的室内外照射总辐射量中扣除。而室内氡、子体所产生的 γ 辐射，仅为室内 γ 辐射总量的 0.2%。室外 γ 辐射仅在由木质建材及轻质建材构筑的室内才有一定贡献。因此，室内的 γ 辐射主要来自建筑材料。

室内经装饰后，装饰材料也成了室内的一种辐射源，其中所含

的天然放射性核素既可能产生β、γ外照射，也可释放出氡、及其子体形成内照射。但由于装饰材料一般均小于其饱和厚度的薄层材料，自身产生的γ辐射剂量率随其厚度的减小而迅速衰减，对室内的外照射剂量贡献不大。由于一般装饰材料的密度均比较低，厚度也较小，因而对建材产生的γ辐射的屏蔽作用也不明显，故室内装饰前后，其室内γ外照射的变化并不明显。但在用瓷砖装饰的室内，β射线引起的外照射值得注意。常用的室内装饰材料均存在不同程度的放射性。室内经装修后，花岗岩、磷石膏有可能使室内氡浓度增加，而瓷砖不但可能增加室内氡浓度，而且有可能增加β辐射，从而对居住者形成不必要的照射。

室内的氡主要来源于建筑材料、室内所用的天然气和生活饮用水及表层土壤。从建筑材料中发射出来的氡，不仅取决于建材中$^{226}Ra$的含量，还更大地取决于建材中氡的发射系数。天然气由于产地不同，氡含量差异较大。国外的天然气中氡浓度最高可达（1.4～2.0）$\times 10^3 Bq \cdot m^{-3}$，每分钟向室内释放出氡量为$3KBq \cdot m^{-3}$，我国的天然气中氡含量为40.7～1912.2$Bq/m^3$，平均值为369.5$Bq/m^3$。若按其向空气的释放率以15%计，设每户平均每天用天然气1$m^3$，每天有55.4$Bq \cdot m^{-3}$的氡从天然气中释放到室内。我国主要城市饮用水中氡浓度为0.23～42.71$Bq \cdot m^{-3}$，水中氡向空气的释放率为$2.4 \times 10^{-4}$。以河水作饮用水源的氡含量较低，而以地下水作为饮用水源的氡含量较高。室内经装饰后，对天然气和饮用水中氡的释放率影响不大，但由于装饰加工中存在缝隙，对建材中释放出的氡不能完全封闭，加上装饰材料本身也要释放出氡，因而室内经装饰后，有可能使室内的氡浓度呈现出增高的趋势。

## 13.3 黏土矿物对放射性元素的吸附特性

$^{137}Cs$是核实验落下灰，是核事故释放和核设施运行排放到环境中的主要放射性核素，其半衰期（$T_{1/2}=30.2a$）较长，化合物

易溶于水，因而是对环境生态系统具有较大危害性的核素；Yb 属于稀土元素，在化学行为上与三价锕系元素有很强的相似性。方解石、高岭石、蒙脱石、绿泥石和海绿石等 5 种矿物广泛存在于土壤及沉积物中，李世红等（2002 年）采用间歇实验和放射性示踪技术对 $Cs^{+}$ 和 $Yb^{3+}$ 同时存在时，两者在 5 种矿物上的吸附行为进行研究。

用超微量电子天平称取 150μg CsCl 和 180μg $Yb_2O_3$，分别用高纯铝箔包裹，送入中国原子能科学研究院的重水反应堆进行辐照。照射时间为 8h，中子注量率为 $5\times10^{13}cm^{-2}\cdot s^{-1}$。分别得到主要为 $^{134}Cs$ 及 $^{169}Yb$ 的示踪剂。

$Cs^{+}$ 储备液 1#：经中子辐照后的 CsCl，用去离子水（pH＝6.0）溶解、稀释，定容至 25.00ml，在具盖塑料管中保存，其中 $Cs^{+}$ 浓度为 35.6μmol/L。

$Yb^{3+}$ 储备液 1#：经中子辐照后的 $Yb_2O_3$ 在聚四氟乙烯(PTFE)烧杯中用 $HNO_3$ 溶解，在红外灯下烤至近干，自然晾干后，用去离子水溶解、稀释，定容至 25.00ml，在具盖塑料管中保存。其中 $Yb^{3+}$ 浓度为 36.5μmol/L。用精密 pH 试纸检测，pH 值为 0.5。

$Cs^{+}$ 储备液 2#：称取 18.31mg CsCl，加 10ml $Cs^{+}$ 储备液 1# 后，用去离子水（pH＝6.0）定容至 25.00ml，其中 $Cs^{+}$ 浓度为 4.36mmol/L。

$Yb^{3+}$ 储备液 2#：称取 36.74mg $Yb_2O_3$ 于 PTFE 烧杯中，用 $HNO_3$ 溶解后，在红外灯下烤至近干，再加 $Yb^{3+}$ 储备液 1#，然后加去离子水定容至 25.00ml，其中 $Yb^{3+}$ 浓度为 7.49mmol/L。用精密 pH 试纸检测，pH 值为 0.5。

吸附平衡时间的测定：在 5 支 15ml 具盖 PE 离心管中，分别加入经准确称量的约 0.1g 上述一种粉末矿样、1ml $Cs^{+}$ 储备液 2# 和 1ml $Yb^{3+}$ 储备液 2#，再加入预先与该矿物平衡过的去离子水至液相体积为 10.00ml，然后置于（26±1）℃恒温箱中振荡，每隔一定时间，停止振荡，离心后吸取 0.50 ml 上清液。用阱型高纯锗探

测器测量上清液以及相应储备液的 γ 谱。用 γ 谱分析程序 SPAN 解谱，根据 604.7keVγ 峰（$^{134}Cs$，$T_{1/2}=2.06a$）和 177keVγ 峰（$^{169}Yb$，$T_{1/2}=32d$）的计数率，对不同测量时间的 γ 峰计数率进行放射性衰变校正，计算上清液中 $Cs^{+}$ 和 $Yb^{3+}$ 的浓度。对各储备液在 PE 离心管壁的吸附作用进行检测，结果表明管壁对 $^{134}Cs$ 和 $^{169}Yb$ 的吸附可以忽略。

$Cs^{+}$ 和 $Yb^{3+}$ 吸附等温线的测定：将一系列 15ml 具盖 PE 离心管分成五组，分别加入上述一种粉末矿样 0.1g 以及预定体积的 $Cs^{+}$ 储备液和 $Yb^{3+}$ 储备液，再加入预先与该矿物平衡过的去离子水至液相体积为 10.00ml，在（26±1）℃条件下振荡 14d，离心后取 2.00ml 上清液，测量该上清液和相应储备液的 γ 谱。

$Cs^{+}$ 和 $Yb^{3+}$ 在不同矿物上吸附能力的比较。

首先计算溶液中金属离子 $Cs^{+}$ 和 $Yb^{3+}$ 的平衡浓度 $C_{eq}$，并据下式求得吸附量 $Q$（单位质量矿样中吸附的金属离子的量，mol/g）和吸附比 $R_d$（矿样中金属离子的吸附量与溶液中平衡浓度的比值，ml/g）。

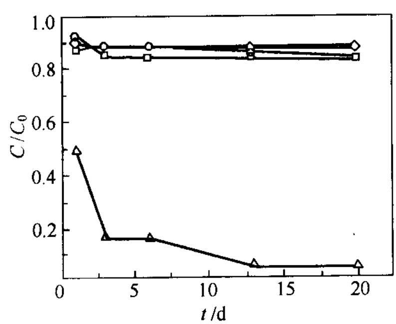



图 13.1 $Cs^{+}$ 在矿物中的吸附平衡曲线

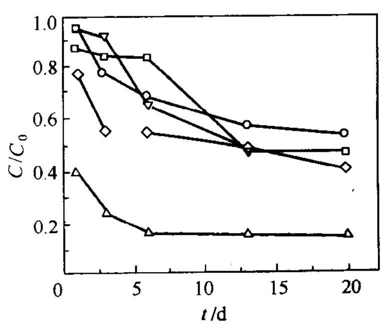



图 13.2 $Yb^{3+}$ 在矿物中的吸附平衡曲线

□—方解石；○—高岭石；△—蒙脱石；▽—绿泥石；◇—海绿石

$$Q=[(N_0-N_t)/N_0]\times(C_0\times V)/m$$

$$R_d=(N_0-N_t)/N_t\times(V/m)$$

式中，$N_0$ 表示初始液相的特征 γ 峰计数率，$s^{-1}$；$N_t$ 表示取样测量时液相特征 γ 峰计数率，$s^{-1}$；$V$ 和 $m$ 分别表示液相体积，ml 和矿样质量，g；$C_0$ 表示 $Cs^+$ 或 $Yb^{3+}$ 在溶液中的初始浓度，mmol/L。$Cs^+$ 和 $Yb^{3+}$ 在方解石、高岭石、蒙脱石、绿泥石和海绿石上的吸附平衡曲线分别示于图 13.1 和图 13.2。从图中看出吸附时间 $t>13$d 时，吸附基本上都达到了平衡。

当金属离子在溶液中的初始浓度 $C_0$ 相同时，$R_d$ 值越大，表明矿物对金属离子的吸附能力越强。$Cs^+$ 及 $Yb^{3+}$ 初始浓度不同条件下，$Cs^+$ 和 $Yb^{3+}$ 在不同矿物中的吸附比 $R_d$ 示于图 13.3 和图 13.4。在相同实验条件下（液相初始酸度、液固比和金属离子初始浓度），蒙脱石对 $Cs^+$ 的吸附能力明显强于其他矿物，与其他实验条件下 $Cs^+$ 在蒙脱石和高岭石上的吸附结果一致，其他矿物对 $Cs^+$ 的吸附能力差异不显著；$Yb^{3+}$ 的吸附也有类似结果，蒙脱石表现出了强的吸附能力，这体现了蒙脱石强的阳离子交换能力。

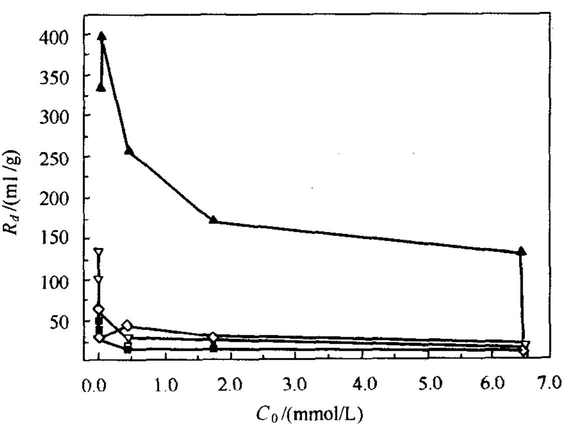



图 13.3　$Cs^+$ 的吸附比随 $Cs^+$ 初始浓度的变化

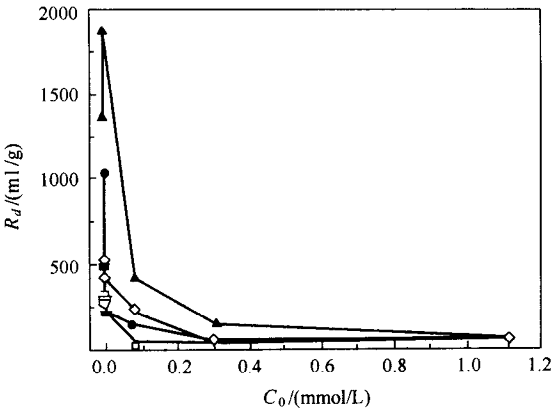



图 13.4 $Yb^{3+}$的吸附比随 $Yb^{3+}$初始浓度的变化

□—方解石，pH=5；●—高岭石，pH=2.0～5.0；▲—蒙脱石，pH=2.5～6；▽—绿泥石，pH=2.0～5.0；◇—海绿石，pH=5；液固比—100ml/g

$Cs^+$及 $Yb^{3+}$在不同矿物中吸附等温线。

$Cs^+$及 $Yb^{3+}$在 5 种矿物中的吸附量 $Q$ 与 $Cs^+$、$Yb^{3+}$的液相平衡浓度 $C_{eq}$的关系示于图 13.5 和图 13.6。对数据点的拟合结果表明，$Cs^+$和 $Yb^{3+}$在方解石、绿泥石、海绿石、高岭石和蒙脱石中的吸附行为均可用 Freundlich 吸附等温式描述，即符合 $Q=K\times C_{eq}^{\beta}$ 或 $\lg Q=\lg K+\beta\times\lg C_{eq}$。对实验数据按 Freundlich 吸附等温式方程拟合，并将所得结果列入表 13.1。可看出 $\beta$ 值皆小于 1。这表明 $Cs^+$，$Yb^{3+}$在 5 种矿物中的吸附皆为非线性吸附，矿物活性吸附位具有不均匀性。

**表 13.1 $Cs^+$及 $Yb^{3+}$在不同矿物中的吸附等温线的 Freundlich 拟合结果**

| 矿物 | $Cs^+$ | | | | $Yb^{3+}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\lg K$ | $\beta$ | $r$ | $n$ | $\lg K$ | $\beta$ | $r$ | $n$ |
| 方解石 | 0.534 | 0.835 | 0.998 | 6 | 0.024 | 0.609 | 0.987 | 6 |
| 绿泥石 | 0.618 | 0.790 | 0.998 | 6 | 0.550 | 0.722 | 0.997 | 6 |
| 海绿石 | 0.940 | 0.880 | 0.992 | 5 | 0.134 | 0.644 | 0.999 | 5 |
| 高岭石 | 0.876 | 0.903 | 0.998 | 6 | 0.419 | 0.706 | 0.992 | 6 |
| 蒙脱石 | 1.744 | 0.878 | 1.000 | 5 | 0.691 | 0.645 | 0.994 | 5 |

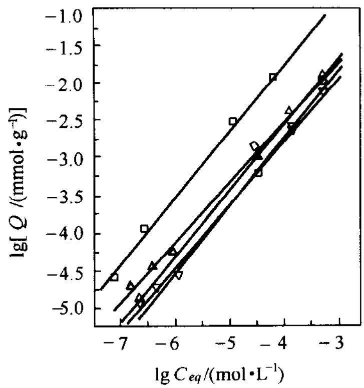



图 13.5 $Cs^+$ 在不同矿物中的 $Q$ 与 $C_{eq}$ 的关系

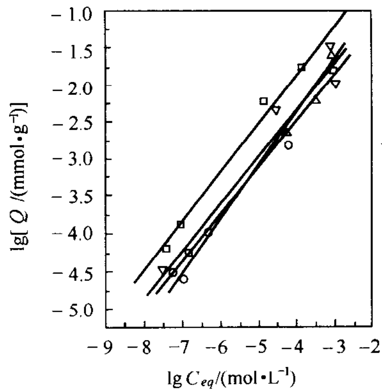



图 13.6 $Yb^{3+}$ 不同矿物中的 $Q$ 与 $C_{eq}$ 的关系

□—方解石；○—高岭石；△—蒙脱石；▽—绿泥石；◇—海绿石

配制吸附体系时加入的 $Yb^{3+}$ 储备液有较强酸性，由于吸附等温线中各实验点 $Yb^{3+}$ 储备液加入量不同，使得溶液初始酸度并不相同。但在平衡后取样测量时，用精密 pH 试纸测试溶液酸度，发现方解石和海绿石这两种矿物吸附体系 pH 值都为 5，而高岭石、蒙脱石和绿泥石的吸附等温线体系中 pH 值有明显变化（最大变化范围为 2～6）。这显然与铝硅酸盐矿物具有不同的表面水解性质以及与方解石的溶解反应有关。方解石、海绿石吸附体系中可能存在水解吸附作用，即氧化物表面或矿物边棱上的羟基对离子的吸附作用。但另一方面，吸附平衡时各液相 pH 值小于或者与铝硅酸盐矿物的零质子电荷点的 pH 值（$pH_{ZPC}$）相差不大，也小于 $CaCO_3$ 的 $pH_{ZPC}$ 值。这限制了可能存在的水解吸附反应的程度。

高岭石、蒙脱石和绿泥石这三种矿物的吸附等温线中，各实验点液相酸度有明显不同，但每条吸附等温线都符合 Freundlich 吸附等温式。这表明，在实验酸度范围内，溶液中金属离子浓度是影响这些矿物中 $Cs^+$ 和 $Yb^{3+}$ 吸附量的主要因素，而溶液酸度的影响不大。本文实验吸附体系中，pH 值皆不超过 6，根据 Yb 的水解

常数计算可知，Yb在溶液中的种态主要为$Yb^{3+}$，离子交换作用也是$Cs^{+}$在矿物中吸附的主要机制。推测吸附作用机制可能以$Cs^{+}$、$Yb^{3+}$与这些天然矿物结构内或表面上存在的可交换阳离子（主要是$Na^{+}$，$K^{+}$，$Mg^{2+}$和$Ca^{2+}$）发生的离子交换为主。

## 13.4 黏土矿物高放废物地质处置库缓冲/回填防渗材料

在高放射性废物地质处置中，缓冲/回填材料是一道重要的人工屏障，它起着化学屏障和机械屏障的双重作用，可以阻止地下水渗流、核素迁移和支撑废物容器、均匀岩体压力等。膨润土是一种以蒙脱石为主的黏土岩，由于蒙脱石具有独特的矿物结构和结晶化学性质，使膨润土具有很多独特性能，如它具有很强的防渗性能及较强的核素吸附能力等。瑞典、加拿大、美国等国家对膨润土进行了大量的研究工作，通过一定规模的室内和现场测试以及工程实践，积累了较丰富的资料，认为膨润土是较理想的缓冲/回填材料。

高放射性废物填埋场设置防渗衬层系统的目的是使高放射性废物与环境隔离，并防止废物产生的渗滤液对地表及地下水造成污染。目前常用的衬层设计包括：压实黏土衬层、复合衬层、单层人造衬层、双层人造衬层和双层复合衬层。无论采用哪种衬层设计，性能良好的黏土衬层都是必不可少的。当合适的黏土资源远离填埋场10km以上时，就应该考虑对当地的土壤进行改性。膨润土具有吸湿膨胀性和巨大的阳离子交换容量，钠型膨润土吸水后体积膨胀可达原土的10～30倍，阳离子交换容量为800～1000mmol/kg，比其他种类的黏土高许多倍，因此在土壤中添加膨润土不但可以减少土壤的孔隙，而且可以提高衬层吸附污染物的能力。我国膨润土资源十分丰富，蕴藏量排世界第二位。因此，关于膨润土改良天然土壤用于填埋场衬层材料的研究在我国具有十分重要的现实意义。华北黄土和华南红土是我国分布较为广泛的两种典型土壤，它们作

为衬层材料的性能将直接影响到填埋场底部的防渗效果。刘阳生等（2002 年）选用这两种土壤作为测试土样，研究膨润土加入量对土样抗压强度和压实土样渗透系数的影响，压实含水率、压实干密度等因素对压实黏土渗透性能的影响，为膨润土改良的天然土壤应用于填埋场衬层材料的工程实践提供理论参考。

### 13.4.1 抗压强度的影响因素

实验所用黄土样采自北京平谷县放射性废物处置库北坡，红土样采自深圳红梅有害废物填埋场，土样埋深约为 1m。膨润土为粉状钠型膨润土，产自新疆 184 矿。平谷黄土和深圳红土在不同膨润土掺加比例下，抗压强度随含水率变化的规律见图 13.7。随着含水率的增加，土样的抗压强度逐渐增大；当达到最大抗压强度以后，含水率增大，抗压强度逐渐减小。由图 13.7 可以得到这两种土壤在不同膨润土掺加比例下的最佳含水率与最大抗压强度的数值。对于平谷黄土最大抗压强度与膨润土含量的关系见图 13.8，随着膨润土含量的增加，抗压强度增大；当膨润土含量为 7%左右时，其最大抗压强度出现一个最优点。在此之后增加膨润土含量不仅降低了黏土的抗压强度，而且使得土壤改性的费用上升。

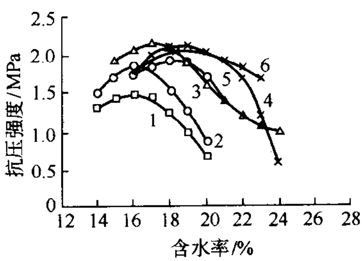



图 13.7 抗压强度与含水率的关系（曲线 1～5：膨润土/黄土掺加比分别为 0，3%，6%，8%和 10%；曲线 6：红土+8%膨润土）

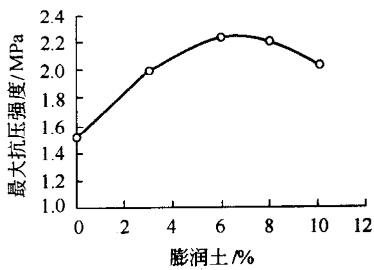



图 13.8 最大抗压强度与膨润土含量的关系（平谷黄土）

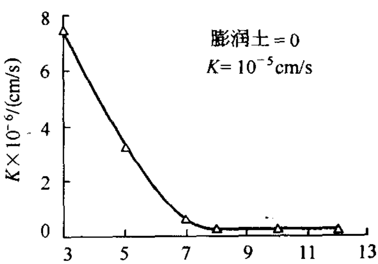
### 13.4.2 膨润土掺加比例对渗透系数的影响

两种土壤的压实干密度为 $1.5g/cm^3 \pm 0.03\%$。渗透系数的

计算根据 Darcy 定律的变形公式：$K=Q\cdot L/\Delta T\cdot\Delta H\cdot A$。式中，$K$ 为渗透系数，cm/s；$\Delta T$ 为计时时间间隔，s；$Q$ 为 $\Delta T$ 内渗透流体体积，$cm^3$；$A$ 为土柱的截面积，$cm^2$；$\Delta H$ 为压缩高度；$L$ 为土柱高度，cm。膨润土掺加比例与渗透系数的关系见图 13.9。当膨润土含量较低时，随着掺加量的加大，渗透系数下降很快。但当掺加量超过6％～7％时，随着膨润土掺加量的加大，渗透系数下降十分缓慢。对比强度实验结果（见图 13.8）发现，当黄土中掺加 6％的膨润土以后，抗压强度比原来提高了 50％左右，达到实验系列的最高值，此时土样的渗透系数为 $9\times10^{-8}$ cm/s，只相当于原土的 1/10 左右。



(a) 平谷黄土



(b) 深圳红土

图 13.9 膨润土掺加比例与渗透系数的关系

在红土中加入膨润土对其抗渗性能有着较大的提高，渗透系数从原土的 $1\times10^{-5}$ cm/s 下降至 $3.3\times10^{-7}$ cm/s，只相当于原土的 1/30。同黄土改性相比，红土的最佳膨润土掺加量比黄土大，改性后的渗透系数仍比黄土大 3 倍以上。

### 13.4.3 压实含水率和压实干密度对渗透系数的影响

红土的最优压实含水率在 22％～24％之间，渗透系数为 $1\times10^{-5}$ cm/s；红土掺加 8％的膨润土以后，其最优含水率在 26％左右，渗透系数为 $4\times10^{-5}$ cm/s；红土＋8％膨润土的防渗最优含水率比强度最优含水率高 5％～6％，在这一压实含水率下，土样的

抗压强度同其最高值相比会有很大程度的下降，因此，为了兼顾衬层的强度和防渗性能，建议施工时选用的压实含水率为24%左右（比强度最优含水率高4%左右）。

黄土的防渗最优含水率比强度最优含水率大约高1.5%～2.0%；黄土+6%膨润土的防渗最优含水率比强度最优含水率大约高2.0%左右；在这一压实含水率范围内，两种土样的抗压强度变化不大，均超过1MPa。因此在工程施工时，选择大于强度最优含水率2%的压实含水率有利于提高衬层的防渗功能。压实干密度是由压实能量决定的，在其他实验条件相同的情况下，改变压实能量可以得到一系列不同压实干密度的土样。无论是原土还是膨润土改性土，压实干密度对渗透系数的影响均很大，在密度较低时，影响尤为明显。当原土和改性土的压实密度分别达到1.62g/cm$^3$ 和1.58g/cm$^3$ 时，压实密度对渗透系数的影响变得非常小；而且，此时两种土壤的渗透系数相差很小。因此，对于易压实的粉土或者黏土，增大密度与掺加改良剂均可以降低 $K$ 值，但是两者的自我修复功能却有差别。

渗透系数除了与流体的性质有关以外，也受孔隙率的大小、孔隙的形状以及平均孔径的大小等因素的影响。当土壤的渗透系数处于$10^{-8}$～$10^{-4}$ cm/s 范围内时，在水流动中起主要作用的是大孔隙。这时，渗透系数的对数 $\lg K$ 与孔隙率 $e$ 成正比，在与其对应的密度区间内，土体被压缩以后所减少的主要是大孔隙，此时渗透系数随压实干密度的变化比较明显。当土体被压缩到一定程度时，大孔隙占的比例很少，渗透主要由微孔隙控制，其他一些影响因素（如土壤溶液中电解度、双电层的影响等）的作用开始明显，使得孔隙比对渗透系数的影响作用在所有影响作用中不再占主导地位。此时 $\lg K$ 与孔隙率 $e$ 不再呈线形关系。

## 13.5 新型放射性废物固化胶凝材料

传统的硅酸盐水泥已用于中、低放射性废物的固化。与玻璃固

化和陶瓷固化相比，水泥固化具有工艺简单、无需高温、一次性投资少等优点。但传统硅酸盐水泥石具有对放射性核素（$^{90}Sr$、$^{137}Cs$）吸附性能差、孔隙率高、耐久性差等缺点。D. M. Roy 等人以普通硅酸盐水泥、高铝水泥作为基材，用热压方法制得了高强、低渗的水泥固化体，但该法仍未克服水化产物吸附能力差的缺点，且工艺复杂，固化体尺寸受限。吴学权等人在碱矿渣水泥中加入沸石、硅灰，以特殊的固化工艺，制得了性能良好的水泥固化体。碱矿渣水泥的主要水化产物是低钙 C-S-H 凝胶和沸石类矿物。C-S-H 凝胶具有退化的黏土构造，有较强的离子吸附和交换能力，尤其是 $Al^{3+}$ 取代了部分 $Si^{4+}$ 后，沸石类矿物也具有较强的离子吸附和交换能力。为进一步提高固化体对核素离子的吸附能力，在碱矿渣体系的基础上，提高体系的铝含量，使固化体以富铝、低钙 C-S-H 凝胶和较多的沸石类水化产物为基本组成，同时掺入对核素离子吸附能力较强的黏土矿物材料，构成富铝碱矿渣黏土矿物复合体系。李玉香等（1999 年）对该体系进行了研究。

### 13.5.1 富铝和吸附材料的选择

为提高胶凝材料中富铝 C-S-H 凝胶和沸石类水化产物的生成量，从而提高胶凝材料的离子吸附性能，研究了$^{90}Sr$、$^{137}Cs$ 在掺有粉煤灰、热活化高岭土两种富铝材料和新疆沸石、膨润土两种黏土矿物材料的富铝碱矿渣黏土矿物胶凝材料中的静态吸附比，同时研究了$^{90}Sr$、$^{137}Cs$ 在人工合成沸石、新疆沸石、4-沸石、凹凸棒黏土、改性凹凸棒黏土、膨润土等十四种不同种类或不同处理方法的矿物材料中的吸附比。结果表明，富铝材料中粉煤灰对$^{137}Cs$ 吸附比极低，热活化高岭土对$^{90}Sr$、$^{137}Cs$ 吸附均优于粉煤灰，且吸附比随着热活化高岭土的掺量增加而增加。矿物材料中对$^{90}Sr$、$^{137}Cs$ 的吸附比较大的是人工合成沸石、新疆沸石、4-沸石、改性凹凸棒黏土，对$^{90}Sr$ 的吸附比分别为 15192.0ml·$g^{-1}$、5037.3ml·$g^{-1}$、5400.0ml·$g^{-1}$、4440.0ml·$g^{-1}$，对$^{137}Cs$ 的吸附比分别为 3229.6ml·$g^{-1}$、2745.2ml·$g^{-1}$、3229.6ml·$g^{-1}$、12493.3ml·$g^{-1}$。综合考虑材料对放射性核素吸附能力和成本，选择热活化高

岭土为富铝材料，新疆沸石、改性凹凸棒黏土为吸附材料。

强度是放射性废物固化材料的基本性能，直接关系到固化体的安全性。富铝碱矿渣黏土矿物胶凝材料的最佳组成为粒化高炉矿渣：热活化高岭土：新疆沸石：改性凹凸棒黏土＝ 70：10：5：15，激发剂是模数为 1.5 的水玻璃，掺量为 5%（以 $Na_2O$ 计），另加 2%的工业 $Na_2CO_3$，其 28d 净浆抗压强度达 89.8MPa（试体尺寸 4cm×4cm×16cm，水灰比按照标准稠度需水量计为 0.30）。

### 13.5.2 抗硫酸盐侵蚀性能

放射性废物固化于固体介质中，再经过地下深层埋藏、多重隔离屏障等处置手段，使固化体中的核素不能泄漏到生物圈中，因而固化体将长期和地下水相接触，地下水中的一些化学物质如 $SO_4^{2-}$、$H^+$ 等对水泥固化体具有侵蚀作用，尤其是 $SO_4^{2-}$ 的侵蚀最为严重。因此固化放射废物胶凝材料的抗酸盐侵蚀性能的好坏直接影响固化体的安全性。实验参照 GB 2420—81《水泥抗硫酸盐侵蚀快速试验方法》进行。经测定，富铝碱矿渣——黏土矿物胶凝材料浆体的抗蚀系数为 0.96，硅酸盐水泥浆体的抗蚀系数为 0.62。

### 13.5.3 耐辐照性能

水泥作为放射性废物的固化材料，其固化体将长期受到废物高的剂量照射。水泥固化体在经受高的剂量照射的情况下，其结构强度是否发生变化，也直接关系到固化体的安全性。有资料表明，传统硅酸盐水泥——高岭土体系胶凝材料浆体随辐照剂量的增加，强度下降。富铝碱矿渣黏土矿物胶凝材料净浆耐辐照样品制备尺寸 4cm×4cm×16cm，$W/C$=0.30，脱模后放在 200℃、相对湿度＞90%的湿空气中养护至 28d 取出。将样品置于 $^{60}Co$ 圃中照射，用 Frike 剂量计跟随测量，当样品受照达一定剂量时取出，测出受照后样品的抗压强度，计算出强度比 $R$，$R$ 越大，说明该材料浆体的耐辐照性能越好。

富铝碱矿渣黏土矿物胶凝材料在试验剂量范围内，强度随吸收剂量的增加而下降，但幅度不大。当剂量率为 $1.2\times10^3$Gy/h，试体平均吸收剂量达 15.9kGy（相当于每克试体含 0.23g 浓度为

$4.14\times10^6 Bq\cdot L^{-1}$ 的废水照射 100 年的剂量）时，强度比为 0.984，平均强度达 87.9MPa。

### 13.5.4 浸出率

当放射性废物固化体处置设施破坏，水直接与固化体接触的事故情况下，核素离子浸出率则成为衡量固化体安全水平的一个重要参数。浸出率越低，安全性越高。在放射性废物中裂变产物主要为 $^{90}Sr$、$^{137}Cs$，且其半衰期长，其放射性占混合裂变产物总放射性的 90%以上。为此，以 $SrCl_2\cdot6H_2O$、CsCl 为模拟放射性核素载体物质，参照 GB 7023—86 测定模拟放射性废物固化体在 298K 时的浸出率。实验中，固化体含 $SrCl_2\cdot6H_2O$ 1%、CsCl 0.5%（分别含 $Sr^{2+}$、$Cs^+$ 0.329%、0.395%），浸出液 $Sr^{2+}$、$Cs^+$ 浓度用 WYX-403 原子吸收分光光度计测定。不同胶凝材料固化体 $Sr^{2+}$、$Cs^+$ 的浸出率顺序为富铝碱矿渣黏土矿物胶凝材料＜碱矿渣水泥＜硅酸盐水泥。尽管富铝碱矿渣黏土矿物胶凝材料浆体的孔隙率高于纯碱矿渣水泥，但前者固化体的浸出率低于后者。这可能是缘于以下两个原因：一是前者的水化产物是经过改性的富铝、低钙的 C-S-H 和较多的沸石类矿物，较之纯碱矿渣水泥的水化产物有更强的离子交换与吸附能力；二是前者掺有对 Sr、Cs 吸附能力强的新疆沸石和改性凹凸棒黏土。这和 K. Sakr 等人研究的含高岭土的硅酸盐水泥较纯硅酸盐水泥固化体有更低的浸出率的结果类似。富铝碱矿渣黏土矿物胶凝材料和碱矿渣水泥固化体比硅酸盐水泥固化体有更低的浸出率，缘于以下几个方面原因，一是由于前两者水化产物主要是富铝、低碱度的 C-S-H 和沸石类矿物，较后者有更强的离子交换和吸附能力，甚至富铝碱矿渣黏土矿物胶凝材料本身就掺入了对 $Sr^{2+}$、$Cs^+$ 具有极强吸附能力的黏土矿物。二是前两者水化产物的溶解度为 $0.035\sim0.05g\cdot L^{-1}$，而后者为 $0.05\sim1.3g\cdot L^{-1}$，比后者小得多。因而随产物溶出的 $Sr^{2+}$、$Cs^+$ 也少得多。三是前两者比后者具有更低的孔隙率，尤其是大于 50nm 的有害孔的数量较低。故用富铝碱矿渣黏土矿物胶凝材料作为放射性废物固化基材比碱矿渣水泥和硅酸盐水泥更适合。

# 14 黏土矿物材料控制沙漠化修复技术

## 14.1 前言

沙漠化是一个全球性问题。2000年，全球有100个国家，10亿多人口受其影响，预计这一数字到2025年将会翻番。地球陆地面积的25%都存在一定程度的沙漠化现象，每年约有$4150\times10^4hm^2$农业土地部分或全部丧失生产能力。在因人口激增而不惜以环境代价加大粮食和燃料生产以满足需求的地区，如巴基斯坦、中国、及非洲的撒哈拉地区，沙漠化现象尤其严重。我国是世界上沙漠化非常严重的国家之一。沙漠化土地的不断扩展，给全国特别是北方地区生态环境和社会经济带来极大危害。据统计，我国每年因沙漠化造成的直接经济损失高达540亿元人民币。近年来，随着土地沙漠化的加速，突发性风沙灾害——强沙尘暴发生率越来越高，引起国内外广泛关注。

我国沙漠化土地的分布以贺兰山为界，具有明显的区域性。贺兰山以西地区，沙漠化土地主要散布在沙漠的边缘，绿洲的附近。其分布面积占我国沙漠化土地总面积的30.7%，区内除一些高大山区外，年平均降雨量多小于250mm，气候干旱，沙漠化的治理难度较大，沙漠化土地的自我逆转能力较差，在对其防治过程中必须注意合理使用绿洲和自然条件较好地区的水源。贺兰山以东地区，是我国各类沙漠化土地分布最广、危害最大的地区。其分布面积占我国沙漠化土地总面积的69.3%，本区多处于半干旱地区，年平均降雨量多在250～500mm左右。沙漠化土地在消除人为的压力后，有发生自我逆转的可能。在本区沙漠化的防治过程中，必

须充分注意当地农牧林业的合理布局，正确有效地利用水源，重点治理各沙地的风沙危害。

土地风沙化是湿润-半湿润地区的风沙危害问题，主要发育在我国东部的平原及滨海地区，分布于河流故道、决口扇、湖滨及沿海地带。由于土地风沙化发生在人口稠密、工农业生产比较发达的地区，因此，风沙化危害不仅会造成相当可观的经济损失，同时也使当地的环境趋于恶化。今后应对土地风沙化的成因、形成条件、发展趋势进行更深入的研究，充分利用优越的自然环境，对湿润-半湿润地区的风沙危害进行全面的治理。

沙漠就其本身而言，就是强烈沙漠化作用的最终结果。在漫长的地质时期（主要是第四纪），由于环境的变迁，经多次反复而不断加强沙漠化作用，在我国北方形成了分布广泛、沙丘巨大的沙漠区。近代，在气候环境及人为作用的影响下，在沙漠及其周围地区，造成流动沙丘的前移及半固定、固定沙丘的活化，使沙漠化作用不断加强，风沙危害趋于严重。

沙漠、沙漠化及风沙化危害，是一个涉及自然科学和社会科学的综合问题。对其全面的研究，是一项涉及多学科、多部门的系统工程。该领域的研究成果对社会，对国家的经济发展，对自然生态环境保护以及防灾、减灾工作，均具有重要的现实意义。

我国又是一个水资源相对贫乏的国家，人均水资源占有量 $2300m^3$，约为世界人均水量的 1/4，居世界第 109 位，被列为世界第 13 个贫水国。耕地单位面积占有水量仅 $28320m^3/hm^2$，只为世界平均的 1/5。随着城市和工农业的迅速发展，水的供需矛盾愈来愈突出，工农业争水的矛盾更加尖锐。21 世纪，水资源不足的问题将成为影响我国工农业可持续发展的主要因素之一。

超吸水材料是一种吸水能力特别强的物质，能够吸收自身重量的几十倍甚至几千倍的水。吸水后，在加压的情况下也不脱水或脱水很少，因此又将它称为高保水材料。由于它既具有独特的吸水和保水性能，又具备高分子材料的优点，从而在农林园艺、生理卫生用品、医药、土木建筑等国民经济众多领域中获得了广泛的应用，

从 1961 年美国农业部北方研究所开发出来后至今一直保持着良好的发展势头。近年来，在一些发达国家，以农用高吸水性树脂为主要技术内容的“绿色地球计划”，“治理沙漠计划”相继出台，实际应用效果十分显著。利用黏土矿物开发廉价的高保水材料是在现有条件下可起到非常突出的节水抗旱的作用，无疑会对我国的西部荒漠化治理、及内地的植树造林起到巨大的推动作用。

## 14.2 黏土-淀粉接枝共聚丙烯酰胺超吸水性复合材料

周锰等（2000 年）报道了用硝酸铈铵作为引发剂，$N$，$N'$-亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂，使淀粉接枝共聚丙烯酰胺，在黏土存在的悬浮液中反应，然后水解制得黏土-有机树脂超吸水复合材料。室温下该超吸水复合材料在饱和状态可吸蒸馏水 4000 倍。

### 14.2.1 黏土种类对超吸水复合材料吸水性能的影响

黏土种类对超吸水复合材料的吸水性能有影响，在其他条件不变（引发剂浓度 0.101mol/ L 、交联剂浓度 0.12%、单体与淀粉配比 3∶1 、氢氧化钠浓度 25%）的情况下，测定用不同种类的黏土制备的超吸水复合材料的吸水倍数如图 14.1 所示。

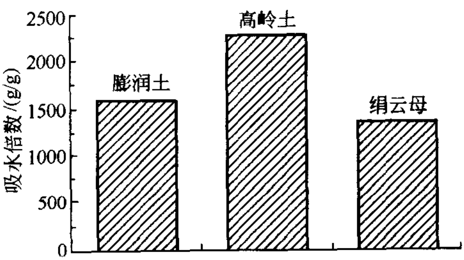



图 14.1 吸水倍数与黏土种类的关系

由图 14.1 可见，掺高岭土的超吸水复合材料的吸水倍数最高，蒙脱石次之，绢云母最低。黏土是一种多官能团的粉体，由于蒙脱

石的比表面积、水化膨胀性比高岭土与绢云母大，在水化膨胀作用下，黏土颗粒将沿层面分开，变为更小的颗粒，比表面积增大。因此掺蒙脱石的复合材料的交联密度要比掺高岭土与绢云母大，所以掺膨润土的复合材料的吸水倍数较低。而绢云母的阳离子交换容量很小，而且几乎不发生水化膨胀作用，与高聚物的接枝仅发生在颗粒表面，黏土粉体与高聚物的相互作用小，黏土的作用没有发挥，吸水性能较差。

### 14.2.2 黏土添加量对超吸水复合材料吸水性能的影响

黏土添加量对超吸水复合材料的吸水性能有影响，测定黏土添加量对吸水倍数的关系如图 14.2 所示。由图 14.2 可见，黏土(高岭土) 添加量小于 20 %（相对于单体质量）时，吸水倍数随添加量减小但变化不大，大于 20 %时，吸水倍数随添加量增大而迅速减少。

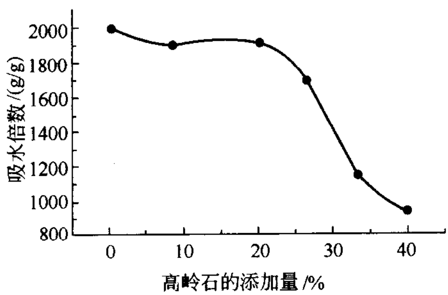



图 14.2 吸水倍数与高岭石的添加量的关系

### 14.2.3 交联剂用量对超吸水复合材料吸水性能的影响

交联剂用量（与单体质量比）对超吸水复合材料的吸水性能有影响。当交联剂用量小于 0.03%时，吸水剂在水中处于半溶解状态，无法测定其吸水倍数。当交联剂大于 0.03%时，吸水倍数随着交联剂用量的增大而减少。水溶性高分子化合物的性能与其交联度有关。交联度很小时，是一种水溶性树脂，随着交联度增大，由水溶性转变为水膨胀性的树脂进而转变为吸水性树脂。交联度再进一步增大时，就成为高交联的树脂。高交联度的树脂，树脂不能膨

胀，也没有水进入的余地，吸水能力很低。交联度太低，就成为水溶性树脂而溶解于水，也无所谓吸水能力。因此，最好是在不溶于水的情况下处于最低交联度的树脂，才有可能是超吸水性的复合材料。

### 14.2.4 超吸水复合材料的吸水率与吸水速率

在 0.5min 内，超吸水复合材料吸蒸馏水 2000 倍；60min 吸水可达 4000 倍。同时制备的复合材料具有很高的吸水率与吸水速率。这是因为黏土粉体的掺入改善了吸水材料的交联密度和带电性，提高了材料的吸水率和吸水速度。

超吸水性复合材料吸水凝胶在转速为 4000r/min 的离心机中连续运转 1h，其保水率仍高达 97 %，说明该复合材料具有很好的保水性。这是由于黏土的掺入增强了凝胶的强度，提高了复合材料的保水性。

## 14.3 黏土-纤维素接枝共聚丙烯酰胺超吸水性复合材料

纤维素接枝丙烯酰胺经皂化后，是一种吸水率高、吸水速度快的高吸水性树脂，在其体系中添加黏土矿物，可获得成本低、凝胶吸水性能优异的高吸水性复合材料。林松柏等（2002 年）研究了在高岭土的存在下，以 *N*，*N*-亚甲基双丙烯酰胺作交联剂，以硝酸铈铵为引发剂微晶纤维素与丙烯酰胺进行接枝共聚反应，合成接枝纤维素/高岭土高吸水性复合材料。

黏土-纤维素接枝共聚丙烯酰胺超吸水性复合材料的制备方法为：将一定量的纤维素加入到装有搅拌器、冷凝管及通 $N_2$ 的四口瓶中，于 70℃恒温搅拌下，滴加 1mol/L NaOH 溶液糊化 45min 后，用稀 $H_2SO_4$ 中和。在通 $N_2$ 保护下，依次加入硝酸锌铵（0.2mol/L）引发剂、丙烯酰胺单体、*N*，*N*-亚甲基双丙烯酰胺交联剂和高岭土的混合液，在 70℃水浴恒温器中聚合反应 3h。样品加碱皂化 2h，用水洗涤，再经甲醇脱水后，烘干，粉碎，真空干

燥，装袋备用。

丙烯酰胺（AM）与纤维素（C）用量配比对复合材料吸水率的影响随着单体用量比例的增大，吸水率逐渐升高，达到 AM：C＝3.5：1 时吸水率最高，而后又降低。纤维素本身含有许多亲水性的羟基，又是纤维状物质，具有多毛细管性和大表面积，有一定的吸水能力，但吸水倍率有限。当丙烯酰胺用量增多时，接枝上有更多的亲水基团—$CONH_2$ 和—COOH（皂化产生），并且在实验选定的交联剂用量范围内，有效形成三维空间网络结构，吸水能力逐渐提高。但当单体用量太多时，纤维素骨架量相对减少，影响了三维网络结构有效的形成，并且其表面积和毛细管相对减小，使吸水能力下降。

高岭土用量对吸水率的影响为：高岭土用量在 5%～10%（与单体质量比，下同）之间，吸水率影响不大，几乎趋于平衡；当高岭土用量超过 15%后，吸水率随高岭土用量的增加而明显下降。虽然高岭土为亲水性无机矿物材料，有吸水能力，但吸水率相对于有机高分子吸水材料来说仍然非常低，吸水率主要体现在有机树脂部分。高岭土的加入有助于有机/无机交联点的形成，并且高岭土分散越均匀，越有利于它与有机树脂发生有效交联，形成网络。所以高岭土用量增多了，在相对交联剂用量下，网络孔径会缩小。但是另一方面，随着高岭土的增多，有效的吸水成分减少了，因此，吸水率会降低。

当交联剂用量小于 0.05%时，吸水率随交联剂用量的增加而升高，交联剂用量超过 0.05%后，吸水率随着交联剂用量的增加而明显降低。交联剂用量是形成网络大小的关键因素：用量太少（＜0.03%），交联密度低，材料吸水后呈半水溶性状态或部分成为水溶性树脂，并且凝胶强度低，吸水率小；交联剂用量越多，交联密度高，三维网络孔径小，吸水容量越差，且水也较难进入网络，吸水后凝胶也较硬，导致吸水率逐渐下降。吸水率与交联密度的关系可用 Florg 溶胀理论来解释。

吸水率随着引发剂用量的增加而逐渐提高，当引发剂用量达到 1.8%后，继续增加用量，吸水能力反而下降。引发剂用量少，不

能充分引发纤维素大分子产生自由基，接枝点少，接枝量也少，并且高岭土与有机树脂的交联反应几率也较少，导致无法形成有效的三维空间网络结构，吸水率低，高岭土与有机相出现明显的相分离。引发剂用量太多，虽然产生自由基点多，接枝量也较多，但接枝链较短，不能很好地形成有效的网络结构，并且均聚物也会增多，所以吸水率下降。

硝酸铈铵（$Ce^{4+}$ 盐）引发纤维素与丙烯酰胺接枝共聚，即 $Ce^{4+}$ 与纤维素葡萄环配位，使环 2，3 位置上两个碳原子一个被氧化，碳键断裂，未被氧化的羟基碳原子上产生了自由基，再引发单体聚合，形成接枝聚合物。所以温度对反应历程有较大影响。反应温度低，引发作用小，使接枝率低，影响了三维空间网络的形成，吸水率也低。反应温度太高，引发速率快，不仅接枝反应速率快，而且均聚反应速率也快，可能产生爆聚或生产的交联点也多，网络密度大，吸水率下降。反应温度在 65～70℃，复合材料的吸水率较好。

## 14.4 黏土-聚乙烯醇高吸水性材料

聚乙烯醇（PVA）系高吸水树脂，由于 PVA 系高吸水树脂具有良好的土壤移行性、耐盐性等，已在苗木移植、土壤改良、调湿剂、芳香剂的释放基材等领域开发了广泛的用途。我国是聚乙烯醇的生产大国，对聚乙烯醇系高吸水性聚合物进行研究、开发具有重要的实际价值。张英武等（2002 年，2003 年）采用悬浮聚合法使线型的聚乙烯醇树脂和顺丁烯二酸酐及蒙脱石、高岭石交联共聚得到具有网状结构的聚乙烯醇高吸水性聚合物。在实验中，通过加入来源广泛，利用价格低廉的蒙脱石、高岭土表面上的羟基与聚乙烯醇及交联剂顺丁烯二酸酐接枝共聚合成的复合树脂，不仅可降低成本，提高吸水后的强度，而且在一定范围内还提高了树脂的吸水率。

黏土-聚乙烯醇高吸水性材料的合成：在三口烧瓶中，加入一定量聚乙烯醇粉末并加入甲苯使其充分溶胀。称取一定量的顺丁烯

二酸酐溶解于丙酮中，并将该溶液和一定量的膨润土、高岭石等黏土矿物（超细粉）转移入三口烧瓶与聚乙烯醇悬浮液搅拌混合均匀。在水浴上加热至沸，继续加热1h。反应完成后，体系冷却至室温，用一定量的氢氧化钠（NaOH）的甲醇-水溶液水解，经丙酮和无水乙醇洗涤、烘干、粉碎得到高吸水性复合树脂。

影响高吸水性树脂的吸水性能主要有两个因素，其一是树脂的空间结构，即空间网络的大小；其二是树脂所含的亲水性基团的种类和多少。聚乙烯醇是一种线型的高分子树脂，通过与多官能团交联剂共聚得到具有网状结构的高吸水性树脂。当添加的黏土矿物量为PVA和顺丁烯二酸酐总量的10%，所用NaOH的物质的量为顺丁烯二酸酐物质的量的1.2倍时，交联剂用量为聚乙烯醇的40%时，产品吸水率最高。这是因为当交联剂用量增大时，产品的交联密度增大，高分子网络容积小，吸液率下降。当交联剂用量较小时，产品的交联密度较小，高分子网络容积大，有利于吸液率的提高，但也使得部分线型的聚乙烯醇没有交联，以大分子形式溶解于溶剂中，不能产生吸液效果，产品吸液率下降。

当PVA与顺丁烯二酸酐的质量比为10∶3.5、所用NaOH的物质的量为顺丁烯二酸酐的物质的量的1.2倍时，黏土矿物添加量在20%左右吸液率最高。这是由于一方面在交联剂用量较少的情况下，添加一定量的膨润土，可以部分参与交联，起一定的交联作用，减少聚乙烯醇以大分子形式溶解于溶剂中；另一方面，黏土矿物表面具有多羟基结构，羟基（—OH）与羧酸钠基（—COONa）、羧基（—COOH）协同作用增加吸水倍率。但膨润土表面上的羟基吸水能力不如羧酸钠基和羧基，添加量继续添加，交联密度进一步提高，两个因素都对吸水率不利，因而吸水倍率又随膨润土增加而下降。

在复合树脂中，亲水性基因主要有水解后形成的—COONa，尚未水解的—COOH以及—OH。这些基团的比例不同，将影响树脂的吸水性能。当PVA与顺丁烯二酸酐的质量比为10∶4.5、膨润土添加量为PVA与顺丁烯二酸酐总质量的10%时，产品的吸水

率及吸0.9%盐水的倍率随NaOH加入量的变化为树脂的吸水倍率在NaOH与顺丁烯二酸酐的物质的量比为1.0时最高；当PVA与顺丁烯二酸酐的质量比为10∶4、膨润土添加量为PVA与顺丁烯二酸酐总质量的20%时，产品的吸水率随NaOH加入量的变化为在NaOH与顺丁烯二酸酐的物质的量比为0.8时最高。这是因为一方面—COONa基团的吸水性能优于—COOH和—OH基团，适当增大水解度，增加—COONa的含量对提高聚合物的吸水性能有利；另一方面，—COONa基团是离子性基团，在水溶液中将电离成—$COO^-$和$Na^+$离子，—COONa基团含量增加，聚合物链上的—$COO^-$基团含量增加，聚合物链上的—$COO^-$基团的静电排斥作用增加而使聚合物的吸水能力下降。—COOH和—OH基团吸水性能比—COONa小，但它们是分子性基团。因此这些基团的比例最佳时，吸水性能也最好。NaOH使用的最佳量不同，可能是由于黏土矿物表面上的羟基有部分与—COOH反应，所以黏土矿物添加量增加，水解时所需NaOH最佳量减少。

以PVA与顺丁烯二酸酐的质量比为10∶4.5，膨润土添加量为它们质量的10%，加入的NaOH与顺丁烯二酸酐的物质的量比为1∶1的复合树脂进行实验，取其颗粒大小在40～80目范围的样品，其吸水倍率随时间变化速率较快，0.5h可以吸水140倍，达饱和吸水量的1/3多，30h可以吸水达饱和。

## 14.5 黏土-聚丙烯酸钠盐高吸水性复合材料

丙烯酸-丙烯酸钠交联聚合型树脂是一类性能优异的吸水率高、吸水速度快的高吸水树脂。研究两者的复合、合成有高吸水率及高吸水速度的复合材料，对黏土矿物的开发应用及可望降低树脂的成本，有明显的意义。林建民等（2001年）以丙烯酸为原料，采用溶液聚合法合成膨润土-聚丙烯酸盐高吸水树脂。对影响树脂性能的主要因素及其最佳反应条件进行了研究，获得较好的结果。

黏土-聚丙烯酸钠盐高吸水性复合材料制备方法：在装有搅拌

装置、冷凝管及通 $N_2$ 的 500 ml 四口瓶中，在一定的搅拌转速下，加入经深加工处理的膨润土粉体，及经真空减压蒸馏提纯除去阻聚剂的丙烯酸，充分浸润，在冰水浴下边搅拌边滴加 NaOH 溶液中和，充氮气保护，然后加入交联剂 *N*，*N*-亚甲基双丙烯酰胺、引发剂过硫酸钾，在 65～70℃水浴恒温器中聚合反应 4h，取出产品，进行干燥，粉碎，过 0.3 mm 筛，再真空干燥后装袋备用。处理后的产物为略带暗色的白色粒状树脂。

膨润土与丙烯酸-丙烯酸钠交联共聚合制备高吸水性树脂复合材料，作为膨润土的开发研究内容之一。膨润土为亲水性的无机矿物材料，且有吸水能力，其吸水率相对于有机树脂来说，仍然是非常低的，基本上会随着黏土加入量的增加而下降。膨润土含量在 10%～50%（与丙烯酸单体量比，下同）的范围内，当黏土用量少于 30%，吸水率的降低较缓，超过 30%，随黏土量增加，吸水率下降迅速，但仍然可获得相对较高的吸水倍数。与加入高岭土的复合型高吸水性树脂类似，加入膨润土粉体的树脂在聚合后不易粘壁，在产物后处理方面优于纯的交联聚丙烯酸盐。膨润土与有机物丙烯酸-丙烯酸钠聚合可能存在有三个层次上的结合：一般充填式的混合，表面接枝聚合及层间或结构内的结合。膨润土在交联剂作用下有助于接枝交联反应的进行，形成以膨润土粒子为主要网格点的交联度适宜的聚合物。在交联剂一定的情况下，膨润土含量高，将使网格大大增多，吸水能力降低。另一个较明显影响材料吸水性能的因素为所加入的粉体的粒度大小，实验使用的膨润土粉体的粒度<2$\mu$m 的占 77%，8$\mu$m 以下占 100%，若选用含粗颗粒较多的膨润土粉，合成出来的树脂的吸水倍率不高，严重时会造成无机与有机的复合不均匀，产品质量不好。

高吸水性树脂的交联方式有物理交联、化学交联和离子结合等方式。最常用的是化学交联法。可选用的交联剂有很多，通常是含有两个或两个以上官能团的化合物。吸水树脂的性能与交联剂的结构和用量有较密切的关系。通常选用 *N*，*N*-亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂。含膨润土的吸水树脂，当交联剂用量小于

0.1%时，吸水率随着交联剂量的增加呈上升趋势，但当交联剂量继续增加时，则会因为交联密度高，交联点之间的链段比较短，网格孔径小，树脂的溶胀能力差，水较难进入网格，导致吸水率随交联剂的量增大而减小。交联剂太少及交联剂过量，吸水后树脂凝胶的外观有显著不同。交联剂量少，交联密度不大，树脂吸水后成泥状的半水溶性树脂部分增多，部分成为水溶性树脂，凝胶强度低，吸水倍率不高，保水性能也不好。交联剂量多，交联密度太大，吸水后凝胶太硬，吸水倍率也不高。因此，控制好树脂合成交联剂的用量，是合成优质高吸水树脂的关键因素之一。分散良好的膨润土的加入，控制适度的交联，可使膨润土与树脂基团相互作用并部分地起到了官能性的交联作用，形成网状结构，因此产物的吸水能力较高。

反应温度对聚合产物的影响是明显的。当温度在65～70℃时，产物的吸水率较好。反应温度较低时，自由基引发反应的诱导期长，反应速度慢，且反应可能不完全，树脂交联难，吸水率不高，产物的可溶部分增多；温度高，对于自由基引发聚合反应的进程是有利的，但若反应速率太快，可能产生爆聚，聚合反应的控制难度大，生成的交联产物无规程度增加，吸水率也不高。

## 14.6 聚丙烯酸-绢云母超吸水性复合材料

绢云母粉体是由硅氧四面体层和铝氧（氢氧）八面体层叠合而成的亲水性硅铝酸盐。在绢云母粉体的表面存在许多羟基、各种各样的结构残缺和活性点，可与有机树脂反应形成网状结构。更重要的是，绢云母粉体存在永久电荷、可变电荷、表面羟基、Lewis 和 Bronsted 酸性点、可交换性阳离子等多种有利于综合提高吸水性能的基因。如果能在保持有机树脂的高吸水性能的基础上，使绢云母粉体与树脂适度交联，充分发挥绢云母粉体的特点，可望制备出成本低、综合性能好的高吸水性复合材料。林松柏等（2003 年）通过丙烯酸单体与绢云母超细粉的接枝共聚，制备超吸水性复合材

料，获得较好的结果。

绢云母与聚丙烯酸盐交联复合体系中，绢云母加入量对吸水率的影响为：样品的吸水率随绢云母掺入量的增加逐渐降低。当绢云母掺入量为10%～20%，吸水率为1000～1100倍，当绢云母掺入量为50%，样品的吸水率接近850倍。

绢云母粉体与丙烯酸钠单体的聚合可能存在有三个层次上的结合：一般充填式的混合、表面接枝聚合和层间或结构内的结合。高度分散的绢云母粉体在有机单体溶液中及交联剂、引发剂作用下可能有助于材料的复合，形成以绢云母微粒子为主要网格点且交联度适宜的聚合物。在交联剂一定的情况下，若绢云母超细粉含量高，将使网格大大增多，复合材料的交联密度提高，网络空间减小，吸水率下降。另一方面，没有与有机树脂有效复合的部分增多，这部分无机物仅起重量填充的作用，因而吸水能力降低。

从矿物的结构与性能可知，绢云母为亲水性的无机矿物，具有一定的“吸水”能力，但其表面或层间及结构内所“吸水”的量相对于高吸水的有机树脂而言，仍然是非常低的，随着绢云母超细粉的加入量的大量增加而下降也属正常。重要的是，加入绢云母等矿物粉体的复合型高吸水性材料，在聚合后不易粘壁，在产物后处理方面优于纯的交联聚丙烯酸盐。

溶液聚合反应的单体浓度高时，在高单体转化率下，反应速度随温度升高而加快，链反应加剧，支化和自交联反应副反应几率增加，高吸水性树脂的吸水性能降低；对于接枝聚合反应，则希望单体浓度高些，有利于接枝点的形成，提高接枝率。随着丙烯酸单体浓度的增加，反应速度加快，吸水倍率升高，当浓度达到25%时吸水倍率达到最大值。单体浓度继续增加，吸水倍率下降。这表明单体浓度的大小直接影响自交联程度，自交联程度愈高，吸水倍率愈低。单体浓度在低于25%时，合成时诱导期长，产品的可溶部分增加，吸水倍率随单体浓度的降低而下降；单体浓度高于25%时，反应速度加快，支化和自交联反应加剧导致爆聚，反应进程无法按要求可控制，吸水率降低。较理想的单体浓

度为25%。单体浓度不能太高。若单体浓度>30%，绢云母超细粉与单体较难混合均匀，聚合产物性能不好。

聚合反应温度对聚合产物性能的影响是明显的，其影响更多地考虑聚合反应的动力学。随着引发聚合反应温度的升高，引发剂的分解速率快速增加，聚合反应的速度加快。根据范特霍夫(Van't Hoff) 经验规则，温度每升高10℃，一般化学反应的速率常数约增大到原来的2～4倍。可定性说明温度对引发剂的分解，引发聚合的作用。当温度在65～75℃时，产物的吸水率较高。当反应温度较低时，自由基引发反应的诱导期长，引发聚合反应速度缓慢，且反应可能不完全（若要使单体残留尽可能少，需延长反应时间），所得树脂未交联部分增多，相应产物的可溶部分将增加，吸水率提不高；反应温度升高至适宜数值，绢云母超细粉在单体中易于分散，同时也有利于引发剂的分解，单体转化率高，吸水率增加。当聚合反应温度过高时，一方面有利于自由基引发剂引发聚合反应进行，另一方面链转移反应和链终止反应也加快，体系聚合热难以散去，反应速率太快，可能产生爆聚，聚合反应的控制难度大，生成的交联产物无规程度增加，吸水倍率也不高。而且，单体交联聚合后，聚合物的分子量迅速增大，形成凝胶而结块，部分单体被包裹来不及聚合，伴随有部分单体残留，影响吸水性能。造成局部产物自交联，同样，所得树脂的吸水倍率降低。

当交联剂用量小于0.1%时，吸水倍率随着交联剂量的增加呈上升趋势，但当交联剂量继续增加时，随着交联剂用量的增加，复合材料的吸水率下降。复合材料的吸水率依赖于高分子空间网络的大小。明显地，较低的交联剂浓度并不能产生构筑高分子网络足够的交联点，尤其是当交联剂浓度小于0.02 %，吸水网络没有有效形成，产品的吸水率测不出来。另一方面，较高的交联剂浓度，产生大量额外的交联点，结果导致吸水网络空间变小，水分子难以进入，吸水率不高。交联剂太少及交联剂过量，吸水率均不高。加入了深加工后的分散良好的绢云母超细粉体，并控制适度的交联，由

于矿物粉体表面和层间存在着许多活性点（永久电荷、可变电荷、可交换性阳离子），可使矿物粉体与有机树脂基团相互作用而部分地起到了官能性的交联作用，形成网状结构，部分地起到了电荷密度调控的作用，对于保持材料有高的吸水率及吸水后凝胶强度是有益的。因此，选择合适的交联剂并控制好树脂合成时交联剂的用量，是合成优质高吸水树脂的关键因素之一。吸水率与交联密度的关系可用 Flory 关于聚合物溶胀理论公式很好地加以解释。随着交联剂用量的增加，网络结构的形成，高聚物的吸水能力提高，当交联剂用量再进一步的增加，其吸水能力降低。

聚丙烯酸-绢云母复合材料的引发剂用量对吸水率的关系为：在引发剂量 1.5%时，吸水率最高，小于 1.5%时，绢云母超细粉与单体无法很好聚合，有效地形成三维大分子网络，吸水率下降。此时应增加引发剂的量，有利于吸水率提高。但当引发剂量大于 1.5%时，聚合物分子量小，接枝点间的分子链短，交联密度增加，所以吸水率下降。控制适当的引发剂量，有利于提高吸水率。

吸液速度可以定义为单位吸水剂在单位时间吸收的液体的质量或体积，一般用吸液量与吸液时间的关系曲线来表示不同时间的吸液速度。高吸水性材料的吸水速度很快，数分钟内就能吸收自重数百倍的水分。然而，树脂的形状及其粒径对吸水速度有明显的影响。开始阶段吸水速率较快，吸水达到一定时间后，速率趋缓，并渐渐恒定。粒径越小，达到饱和吸水量的时间越短，吸水速度较快。当粒度大于 100 目，材料的吸水率会由于过滤网孔比较大，部分吸水树脂流失，导致测定时该组数据偏小。通常材料的表面积越大，吸水速度越快。粉状材料的比表面积大，吸水速度快，但应避免产生“死面团”的现象。

吸水速度经历了最初期时物理吸附的短暂慢速度，到吸水速度快速增长，到饱和时吸水速度为零的过程。吸水速率的变化规律与一般的吸水材料相同，树脂在短时间内即达到较高的吸水速率。

## 14.7 高吸水材料对沙漠化治理

目前，全球沙漠所占面积相当于全球土地总面积的1/4，全世界每年约有 $600\times10^4 hm^2$ 的土地继续出现沙漠化或有沙漠化危险。荒漠化影响着世界1/6人口的生活。荒漠化的治理已成为人类一项刻不容缓的艰巨任务。

荒漠化的原因有自然的也有人为的，其中最为主要的是常年干旱少雨。人们为治理荒漠化而种植的树木也多因此而夭折。

高保水材料用于沙漠治理的主要原理是将其制成颗粒或溶液，与土壤按一定比例混合，提高土壤的保水性、透气性，达到改进劣质土壤的目的。高吸水材料与土壤混合，不仅能很好地与土壤中的各种微量元素结合，发挥涵养水源和减少养分流失作用，而且可以改善土壤的团粒结构，改善沙化土壤，减少水土流失，进而在改善生态环境的前提下，促进植物生长。

将高吸水性树脂配制成0.3%～0.4%凝胶液，埋入10～15cm深的沙漠中，就可在上边种植草籽、耐旱灌木，甚至蔬菜和一般农作物。在水土流失严重的沙性土壤中，添加0.2%左右的高吸水性树脂可使羊茅草增产40%。在干旱地区，新栽的幼苗由于得不到适量的水分，成活率极低，如果苗木出土后，在其根部蘸上0.1%～0.5%的高吸水性树脂溶液，可使苗木成活率达到50%以上。如果用1%高吸水性树脂溶液蘸根，并将树苗在空气中放置1个月再栽入土中，成活率可达99%以上。

在修路和筑坝时，往往要除去表土，形成岩石斜面，在受到风雨浸蚀后，容易造成水土流失。把草籽、缓释肥料等加入含高吸水性树脂的非织物布中，再将其固定在岩石上，进行斜面覆盖植被，可以起到表土绿化的作用。

比利时、以色列、南非和非洲北部国家，在数年前就已将高吸水性树脂用于造林治沙，取得了显著效果，在沙漠地区可以养殖奶牛、鸵鸟和越南鱼等。1984年北京林学院成功地将高吸水性树脂

用于植树造林，将掺有高吸水性树脂的泥团包裹在油松苗、柏树苗根部，再将经过处理的树苗栽在山地阳坡上，经过严重的春旱和6月份的持续高温，树苗成活率达到76%，创造了荒山阳坡造材史的奇迹。20世纪90年代，前苏联在伏尔加格勒利用聚丙烯酸胺高吸水性树脂大面积农田试验结果显示，每公顷土地施加100kg树脂，可节水50%，提高农作物产量20%～70%。

# 15 黏土矿物抗菌材料

## 15.1 前　言

长期以来，有害细菌的传播和蔓延严重威胁着人类的健康：据美国《WHO》杂志1996年度统计数字表明，1995年美国死亡人口为5200万，其中因细菌传染造成的死亡人数为1700万。可见，开发新型抗菌剂，消除细菌危害，改善生存环境，已成为人类面临的又一个重要课题。

抗菌材料是应用于抗菌处理的一类材料。它在使用过程中能抑制对人类身体健康或生活、生产环境有害微生物的生长繁殖，保持环境的清洁卫生。随着人们对环境保护和医疗环境要求的提高，抗菌材料在国际上从20世纪80年代开始得到了广泛的应用，我国近两年来也形成了一个利用抗菌材料的浪潮，现在经过抗菌处理的制品包括皮革制品、建材、木材、涂料、黏接剂、塑料制品、薄膜、陶瓷、纸张、食品、医药品、化妆品、文教用品及玩具等。抗菌材料中起关键作用的是抗菌剂，它是被添加到抗菌材料中，具有抑制细菌生长、繁殖或将其毒杀的试剂。抗菌剂的对象是肉眼观察不到的微生物，微生物在生物学分类上属于原生生物学界，包括非细胞型微生物如病毒，原核细胞型微生物如各种细菌，真核细胞型微生物如真菌。从广义上讲，抗菌剂就是指能够抑制这些菌的生长繁殖（狭义上的抗菌）或将其杀灭的试剂（杀菌剂）。抗菌剂根据抗菌的有效成分可分为无机抗菌剂和有机抗菌剂。有机抗菌剂有很强的抗真菌效果，但是抗细菌效果差，耐热性、稳定性低（使用温度低于300℃），分解产物或挥发产物对人体可能有害。而且，近年来耐药

性的病原性细菌的出现，限制了有机抗菌剂的使用。无机抗菌剂是基于利用银、铜、锌等金属离子或氧化物或一些光催化材料（$TiO_2$、$ZrO_2$ 等）等无机物具有的抗菌力发挥抗菌、杀菌作用的抗菌剂。无机抗菌剂具有抗菌性强、耐高温、稳定性好等特性，所以近年来特别在日本，无机抗菌剂已逐渐获得广泛应用。在无机载体（主要为天然矿物岩石）中加入抗菌金属离子制成的金属离子抗菌剂也是一类重要的抗菌材料。早在 4000 年前的印度，人们就用铜壶储水消毒，公元前 5 世纪，人们就知道用银容器盛装羊奶能杀菌保鲜。1893 年瑞士的植物学家拉克林发现用 $0.01\times10^{-6}$ mol/L 的银离子可杀灭藻类中的细菌。其后，发现了其他金属离子（如 $Cu^{2+}$、$Zn^{2+}$ 等）也具有抗菌效果。但抗菌力和杀菌力最强的是银离子。金属离子杀灭、抑制细菌的活性按下列顺序递减：Ag>Hg>Cu>Cd>Cr>Ni>Pb>Co>Zn>Fe，由于 Hg、Cd、Pb 和 Cr 的毒性较大，实际上用作金属离子抗菌剂的金属主要为 Ag、Cu 和 Zn。金属离子抗菌剂是无机抗菌剂中最主要的一类。概括地说，它是通过将具有抗菌功能的金属离子负载（或结合）在某些无机材料表面（或其结构中）所制成的无机抗菌剂。由于许多天然产出的矿物材料（沸石、黏土矿物等）都是负载抗菌金属离子的理想载体，因此无机抗菌剂的研究开发对非金属矿物资源的高附加值开发具有重要价值。黏土矿物中的膨润土，因其具有很强的吸附能力和离子交换能力，而成为无机抗菌剂的理想载体。膨润土为典型的层状黏土矿物，其层间的阳离子易被交换，且有很大的离子交换容量（100mmol/100g)。特别是钠基膨润土，因 $Na^+$ 与 $Ag^+$ 在电价及半径上都具备很好的交换条件，故可把 $Ag^+$ 引入其层间成为抗菌剂应用于制品中。同时海泡石、坡缕石的层链状结构和独特的沸石孔道结构，使其具有很强的吸附性能和阳离子交换性能，在无机抗菌材料的研制上，一样具有广泛的应用前景。

## 15.2 未负载金属离子的蒙脱石与细菌相互作用

胡秀荣等（2002 年）通过研究一系列带电性不同的蒙脱石与

细菌相互作用，探讨蒙脱石与细菌作用的机理。其抑菌实验为在含不同浓度蒙脱石的混悬状的平板培养基上，接种浓度 $1\times10^{6}ml^{-1}$ 大肠杆菌、金葡菌各一环，在培养箱中培养 24h，观察细菌生长；细菌吸附实验为在含细菌数约为 $1\times10^{7}ml^{-1}$ 的人工肠液中，加入不同量的蒙脱石，置于培养箱中培养，计数菌落数。结果表明天然蒙脱石无抑菌或杀菌作用，但交换上有抑菌作用的金属离子或基团后，即有抑菌或杀菌功能。蒙脱石对细菌的作用主要是吸附，吸附量大小与带电量呈负相关。

蒙脱石抑菌实验结果在混有蒙脱石样品和绢云母的平板上细菌生长情况良好，菌落相互连接，形成菌苔，与空白组的细菌无明显差异，说明天然蒙脱石对各种细菌基本无杀灭或抑制作用。当蒙脱石的用量超过 0.05 mg/mL 时，不同层电荷的蒙脱石的吸附性能类同。蒙脱石用量减少后，不同层电荷的蒙脱石的吸附量即有差异，与层电荷密度相关，即蒙脱石的层电荷密度小，吸附性能高。

不同产地的蒙脱石和绢云母的电荷密度与分布状态存在明显差异，对细菌的吸附量除随用量增加而递增外，带电量为零的绢云母明显低于蒙脱石。蒙脱石在菌液中的浓度达 5%左右时，对细菌的吸附率几乎达 100%，绢云母仅达约 60%。造成这种差异的原因，与这些层状硅酸盐矿物在肠液体系中的状态有关。钙基蒙脱石的水化膨胀性能随带电量增加而下降。水化膨胀的蒙脱石是带负电的板块表面与带正电的边缘相连接，被称之为“表面-边缘”的“车厢”式悬浮物，具有“凝胶-溶胶-凝胶”的“触变性”，电荷密度低的蒙脱石较电荷密度高的更易剥离成尺寸与细菌和病毒接近、表面带电的片状颗粒，因而具有更多的“车厢”式悬浮颗粒。层电荷密度为零的绢云母，分散剥片能力几乎为零，叠层厚度大，缺乏“车厢”式结构的悬浮颗粒。正是这种“车厢”式悬浮颗粒将细菌锁定到“车厢”中，将其清除。蒙脱石在水中的水化悬浮体，通常浓度达 5%左右即具“触变性”，这种“触变性”非常有利于将细菌锁在“车厢”内。这可能是蒙脱石浓度达 5%左右时，可以 100%吸附细菌，而绢云母悬浮体因不具触变性，浓度达 10%也不能 100%

地把细菌吸附住的原因。

天然蒙脱石虽不具抗菌类药物直接杀菌、抑菌功能，但其层间阳离子可交换的特性，能将杀菌、抑菌的金属离子或抗菌素交换、吸附至层间，具备吸附、杀菌两种功能。在人体内因细菌引起腹泻性疾患时，除有细菌外，细菌代谢产物“毒素”引起了一系列临床症状。蒙脱石可以将这些毒素吸附交换到层间，促进受损肠黏膜的修复。从这一观点看，层电荷密度高的蒙脱石吸附毒素的功能应高于低层电荷的蒙脱石。因此在选择蒙脱石作为药用时，应挑选高层电荷密度的蒙脱石，并通过在层间交换易水化的阳离子和强行粉碎增加边缘，强化其水化剥片性能，增加“车厢”数量。天然蒙脱石特有的在水中水化膨胀所形成的具有触变特性的“车厢式”悬浮颗粒是其吸附固定细菌的本质所在。蒙脱石对大肠杆菌、金葡菌的吸附能力与蒙脱石的带电性有关，层电荷密度越低，吸附细菌的能力越强。天然的蒙脱石并无抑菌或杀菌作用。但是如果将其他具有抑菌或杀菌作用的阳离子交换到蒙脱石层间，就具有吸附和抑菌或杀菌的双重功能。

## 15.3 蒙脱石对抗菌金属离子的吸附容量

无机抗菌材料的研制开发具有非常广阔的应用前景。蒙脱石是一种典型的 2∶1 型黏土矿物，具有阳离子交换能力强、比表面积大等特点，是很有前景的无机抗菌载体材料。蒙脱石对抗菌金属离子的吸附能力，即吸附的难易程度及其容量，对无机抗菌材料的性能影响很大。同时，吸附能力也关系到无机抗菌材料生产工艺参数的选择及成本计算等实际问题。

袁鹏等（2003 年）研究了安吉蒙脱石对抗菌金属离子 $Ag^+$、$Zn^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 的吸附容量，发现安吉蒙脱石对抗菌金属离子 $Ag^+$、$Zn^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 具有良好的吸附作用，在 pH 值约 6.5 的条件下，其吸附容量分别为 679.8mmol/kg、322.3mmol/kg、258.4 mmol/kg，其大小次序为 $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ag^+$。$Ag^+$、$Zn^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 等重金

属离子在溶液中达到一定浓度时易发生水解沉淀。在与矿物发生吸附反应时，这些沉淀易沉积在矿物表面，此时吸附反应受沉淀机制控制。在相应的吸附等温线上，表现为吸附量陡然上升，等温线呈斜率很高的近直线型。由于抗菌金属离子比其水解沉淀物的抗菌能力强得多，故只有以离子态吸附于蒙脱石表面（包括层间内表面）的抗菌组分才是有效组分。蒙脱石对 $Ag^+$、$Zn^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 的吸附，用 Freundlich 方程 $q=KC^{1/n}$ 拟合所得曲线与实测数据相近，相关系数均在 0.99 以上，而用 Langmuir 方程 $q=Kq_{\infty}C/(1+KC)$ 拟合的效果较差。除相关系数 $R$ 明显较低外，所得的代表饱和吸附量的参数 $q_{\infty}$ 与实际吸附值差别较大。对于 $Zn^{2+}$ 及 $Cu^{2+}$，此饱和吸附量明显低于实际吸附终点值；对于 $Ag^+$，所得的 $q_{\infty}$ 与实际数据明显不符。比较蒙脱石对不同抗菌离子的吸附能力发现：三种抗菌金属离子的吸附容量大小遵循 $Cu^{2+}>Zn^{2+}>Ag^+$ 的次序。这表明三种抗菌金属离子中蒙脱石对 $Cu^{2+}$ 具有最强的吸附能力，而对 $Ag^+$ 的吸附最弱。

影响矿物对金属离子吸附能力的因素主要包括金属离子的水合能、离子半径、有效水合半径及电价等因素。Sverjensky 在研究氧化物对金属离子的吸附反应时发现，金属离子的水化自由能 $\Delta G^{\ominus}_{s,j,k}$ 越大，其水合离子越难脱水而同表面发生吸附反应。等温条件下，不同金属离子的水化热（$\Delta H$）的大小关系可以大致反映水化自由能的大小关系。因此，金属离子的水化热是决定不同金属离子吸附于同种矿物表面优先次序的重要因素。而黏土矿物对金属离子的交换吸附还受离子半径、有效水合离子半径及电价的影响。就蒙脱石而言，它属于阳离子交换容量较大的黏土矿物，并且它对层间阳离子的库仑引力比较弱，使得介质中的金属离子易与层间阳离子发生交换反应。金属离子的电价越高，半径越小，就越易与蒙脱石发生交换反应。

对比 $Ag^+$、$Zn^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 三种离子的结晶学离子半径、有效离子半径及水化热可以看到，$Cu^{2+}$ 的水化热（2119.3 kJ/mol）略大于 $Zn^{2+}$（2056.6 kJ/mol），但其有效离子半径（0.2065 nm）则小于

$Zn^{2+}$（0.2165 nm）。考虑到 $Cu^{2+}$（结晶学离子半径 0.073nm）与 $Al^{3+}$（结晶学离子半径 0.072 nm）相近，还可能会进入八面体片替代 $Al^{3+}$，扩大了其吸附量，这些因素的综合导致了蒙脱石对 $Cu^{2+}$ 的吸附容量高于 $Zn^{2+}$。而 $Ag^{+}$ 尽管水化热小，但其有效离子半径明显较大，且其电价较低，导致其吸附容量较 $Cu^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 小。这说明，蒙脱石对 $Ag^{+}$、$Zn^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 吸附容量的大小关系，可能由有效离子半径、水化热及电价综合决定，而受有效离子半径的影响最大。抗菌材料必须负载足够量的抗菌组分才能达到一定的抗菌能力。目前抗菌组分含量往往是由吸附平衡时溶液中剩余抗菌金属离子浓度计算所得。当金属离子的浓度超过特定值后，会发生水解沉淀。因此由吸附平衡时溶液中剩余抗菌金属离子浓度推算出的抗菌离子负载量，并不一定是有效抗菌形态（如离子交换态）负载含量的真实反映。安吉蒙脱石对 $Ag^{+}$、$Zn^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 离子的饱和吸附量均低于 5 %。若要进一步提高吸附量，需要从原料入手，选择阳离子交换容量大的原料；或者通过活化改性技术（如柱撑技术等），提高其吸附交换能力。

## 15.4 坡缕石载银抗菌剂

坡缕石作为一种层链状镁铝硅酸盐，在晶体结构上存在着四面体层上活性氧的相间倒转造成八面体带的不连续，使平行于纤维状晶体的延长方向存在沸石孔道结构（0.137nm×0.164nm）。而在晶体化学组成上广泛存在的异价类质同象置换及配位八面体边缘位镁离子占位特点以及坡缕石普遍存在晶格缺陷及晶体生长缺陷，这些缺陷可成为晶体表面能高聚集区中心和强吸附性，造成了坡缕石晶体有较强的金属离子可置换性。这些固有的结构特征使坡缕石与沸石、膨润土、某些磷酸盐、吸附性硅胶以及玻璃这些现有的无机载体相比，表现出更好的吸附银离子的性能，以及大的比表面积和分散性能，使之在载银抗菌剂的研制上具有广阔的前景。

胡发社等（2001 年）研究了坡缕石载银抗菌剂的研制工艺。

他们首先将坡缕石原料经过活化处理以增加其对银离子的吸附性能，在一定的实验工艺条件下，活化土与硝酸银反应即可制成载银坡缕石抗菌剂。载银坡缕石抗菌剂的制作工艺见图 15.1。

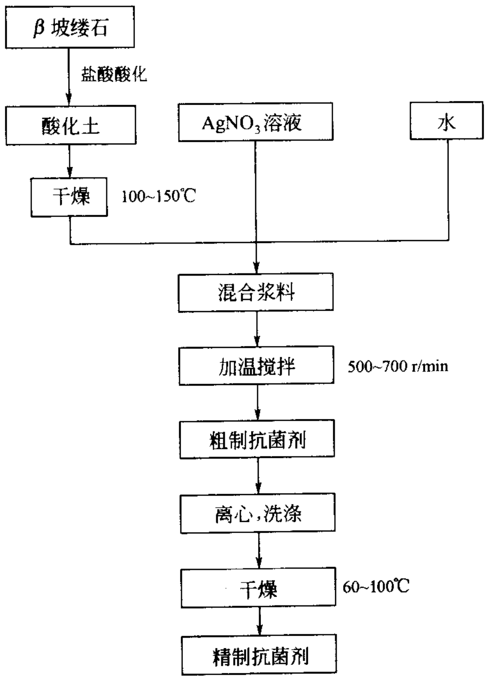



图 15.1　载银坡缕石抗菌剂的制作工艺

坡缕石独特的层链状结构，使其具有许多优良的理化性能。为了进一步改善和提高其比表面积、孔隙率、吸附性能，采用盐酸溶液对其改性处理。在实验拟定条件下，酸浓度越大，时间越长，效果越好，即透过率越大。而粒度的影响不大，并且无明显规律。这主要是因为坡缕石作为亲水性很强的黏土矿物，在水中分散性很好。粒度小于 140 目时，反应相对充分。考虑到酸对设备的腐蚀性，以及过强的酸对坡缕石的晶体结构造成破坏，使晶体结构发生

折叠，比表面积反而变小，吸附力也变小等因素，经筛选最终确定的酸化参数为：酸浓度为 1 mol/ L，时间为 1.5h，粒度小于 140 目。

硝酸银的浓度对抗菌剂银的含量影响很大，温度和反应时间也有较大的影响。随着温度的升高，银含量先是增大，然后趋于平衡并有所下降。这主要是因为虽然提高温度可以加快吸附速度，但由于吸附作用是放热反应，温度的进一步提高将不利于反应的进行，所以温度选择以 50℃比较合适。随着反应时间的增加，抗菌剂的银含量变化与温度有类似的规律，时间越长，反应越充分。经过 6h 反应，抗菌剂中银含量达到最大。如果继续强力搅拌，反应坡缕石中储存的银就可能再次进入反应液，从而使抗菌剂中的银含量反而减小。硝酸银浓度虽然对抗菌剂中银含量的影响最大，但却无规律可遵循。反应所得到的抗菌剂在透射电镜下观察，可以看到有大颗粒的结晶银存在(粒度从几纳米到一百多纳米不等)，并且分布不均。由于 $Ag^+$ 的极不稳定性，所加硝酸银浓度过大是产生大颗粒银结晶体的主要原因。大颗粒且分布不均的结晶银对于抗菌剂的抗菌性能有很大的影响，相同银含量的抗菌剂，银的分布越均匀，抗菌性能越明显。在低浓度下，随着硝酸银浓度的增加，抗菌剂的载银量也加大，当硝酸银质量分数到 0.11%左右时，载银量趋于平衡。之后，载银量开始作无规律变化，这是因为硝酸银含量过大时，反应液中的银离子容易转化为较大颗粒的晶体银。结晶颗粒较大的金属银在抗菌剂中分布不均匀，造成测试结果的不规律，在实际应用中也影响抗菌效果。所以硝酸银的质量分数固定为 0.1%左右较为合适。

因此影响用于制作载银坡缕石抗菌剂的载体——酸活化坡缕石的最主要因素为酸化浓度和酸化时间；影响载银抗菌剂制备的主要因素为硝酸银溶液的浓度和反应时间；制备坡缕石型载银抗菌剂较为理想的实验参数为：温度 50℃，时间 6h，硝酸银在溶液中的质量分数 0.1%。

## 15.5 海泡石载银抗菌材料

海泡石载银抗菌材料也是一种新型的无机抗菌剂，它是由黏土矿物海泡石与抗菌金属离子 $Ag^+$ 通过特定的工艺合成，可单独使用，但更多的是作为抗菌处理剂添加到塑料、涂料、纤维等材料中制成各种抗菌材料制品而加以应用。据实验研究，银型抗菌性海泡石对枯草芽孢杆菌、绿脓杆菌、沙门氏菌、黑曲霉菌、金黄色葡萄球菌、霍乱、大肠杆菌、乙型肝炎病毒等均有杀灭、抑制效果。另外在除藻、脱臭方面表现有很好的性能，可广泛用于各种工农业产品，特别是日常生活用品的抗菌处理。王长平等（2001 年）系统研究了海泡石载银抗菌材料的研制及抗菌效果。

为了提高海泡石的孔隙度，首先对海泡石进行酸活化。王长平等采用盐酸活化改性石家庄市井陉所产海泡石，海泡石细度为 0.0385 mm。具体工艺为：(a) 将 37%的浓盐酸配成 4%～6%的稀盐酸溶液；(b) 将所配溶液加入海泡石中，至不再产生气泡为止，浸泡 2d 以上；(c) 在离心机中用蒸馏水离心洗涤，将洗液用 $AgNO_3$ 溶液滴定检验，洗涤至不产生白色沉淀为止；(d) 烘干备用。

海泡石载银抗菌材料的制备工艺为：称取 6 份经过酸处理后的海泡石粉末，每份 8g，置于烧杯中，分别加入 0.05 mol/L、0.10 mol/L、0.20 mol/L、0.30 mol/L、0.40 mol/L、0.50 mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液 10ml，在电炉上加热，搅拌至水分蒸干。目的是使 $Ag^+$ 加载在海泡石上。接着用蒸馏水离心洗涤，将洗液用盐酸滴定检验，洗涤至不产生白色沉淀为止，然后烘干。重复上述操作一定次数后，取出样品研碎。

抗菌离子含量的测定方法：

准确称取 3g 制得的抗菌海泡石，加入 20 ml 1∶10 的浓 $HNO_3$，浸泡 2d，过滤洗涤，将滤液和洗液合并收集，取 5 ml 该液稀释至 25 ml，用原子吸收光谱仪测定金属离子的含量。

抗菌性能的测定方法有以下两步。

① 菌体培养。取大肠杆菌菌种一环，接种于肉汤培养基中，37℃振荡培养 16～18h，取 1ml 培养液转入另一只 20ml 的肉汤培养基的锥形瓶中，37℃振荡培养 10～12h，使细胞处于对数生长期。

② 抗菌剂 MIC 值确定。将不含抗菌剂的空白液体培养基 20ml 与含有不同浓度抗菌剂的液体培养基各 20ml 放置在 250ml 的锥形瓶中，每个瓶中分别接种 0.1ml 上述培养的菌液。37℃ 水浴振荡培养 6～8h 后，分别进行活菌记数，与空白培养液中菌体对照，测定剩余菌数。某一浓度抗菌剂的培养基中不含菌体，此浓度即为抗菌剂的最小抑菌浓度。

$AgNO_3$ 溶液的处理浓度与海泡石中 $Ag^+$ 的含量的关系为：当 $AgNO_3$ 溶液处理浓度在较低范围时，海泡石中抗菌离子的含量增加较快；随着浓度的增大，离子含量增加减缓，趋向饱和；浓度继续升高，离子含量几乎不变。这是因为金属离子盐溶液浓度不宜太高，否则离子交换速度过快，会堵塞海泡石的孔道，或在海泡石的表面形成沉淀，影响交换率。$AgNO_3$ 溶液的最佳处理浓度为 0.3mol/L。

干湿循环次数对海泡石中抗菌离子含量的影响为：用 0.3mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液干湿循环处理海泡石，反应结束后再用 10ml 蒸馏水干湿循环处理不同的次数。干湿循环次数越多，抗菌离子含量越多。这是因为循环次数越多，反应时间越长，抗菌离子能够充分扩散，进入海泡石的通道。当干湿循环达 30 次时，虽然 $AgNO_3$溶液的浓度只有 0.3mol/L，但是抗菌性海泡石中 $Ag^+$ 含量接近于饱和含量。可以认为，当干湿循环次数足够多，反应时间足够长时，$Ag^+$ 的含量将会达到饱和含量。从加载效率和实验进程方面考虑，最佳干湿循环次数为 8～10 次。

抗菌性能测试：把用 0.3mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液处理的海泡石粉体，配成 6 种不同浓度的抗菌剂。用它们对大肠杆菌作抗菌测试，培养皿中活菌记数见表 15.1。

**表 15.1 培养皿中活菌记数**

| 抗菌剂浓度（$\times10^{-6}$） | 4000 | 3000 | 2000 | 1200 | 800 | 400 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 菌落 | 0 | 0 | 0 | >100 | 一定菌落 | 多不可计 |

从表 15.1 可知，载 Ag 海泡石抗菌粉体有较好的抗菌效果，对大肠杆菌的最小抑菌浓度为 $1200\times10^{-6}\sim2000\times10^{-6}$之间。

## 15.6 累托石载银抗菌材料

累托石是一类二八面体云母层和二八面体蒙皂石层 1∶1 的规则间层黏土矿物，层间含有可交换的 $Na^+$、$K^+$、$Ca^{2+}$，比表面积较大（外表面积为 86m²/g，总表面积为 390m²/g），因而具有很强的吸附能力和阳离子交换能力，而且耐高温，结构稳定，所有这些特点都表明累托石具备作为无机抗菌剂载体的前提条件。余海霞等（2003 年）研究了以累托石作为载银型无机抗菌剂的载体，取得较好的效果。其制备工艺为：称取 10g 钠基累托石（<5μm），加入 90ml 水，制成 10%的累托石悬浮液，分别加入一定浓度的 $AgNO_3$ 溶液 50ml，在一定 pH 值，一定的温度条件下振荡一定的时间，使其进行充分的离子交换与吸附，然后离心分离，用蒸馏水洗涤至洗液中无 $Ag^+$。洗后的累托石在 100℃下烘干，研磨，即得抗菌累托石样。

反应条件对抗菌离子含量的影响为以下几点。

① 浓度的影响。控制反应体系酸度 pH 约为 6，反应温度为 60℃，反应时间为 2h，改变 $AgNO_3$ 溶液浓度，由此得到的 $AgNO_3$ 溶液的浓度在 0.3 mol/L 时，$Ag^+$ 含量最高。$AgNO_3$ 溶液的浓度在 0.5mol/L 时，$Ag^+$ 含量反而降低。其原因可能是 $AgNO_3$ 溶液浓度太高，则离子交换速度过快，会堵塞累托石层孔或在累托石表面形成了沉淀，影响交换率。

② pH 值的影响。控制 $AgNO_3$ 溶液的浓度为 0.3 mol/L，反应温度为 60℃，反应时间为 2h，改变反应体系 pH 值，制得各种抗菌累托石。溶液的 pH 值对抗菌金属离子的含量也有较大的影响。在低

pH 值条件下，因溶液中存在大量的 $H^+$ 与 $Ag^+$ 发生竞争，从而影响 $Ag^+$ 与累托石层间的 $Na^+$ 的交换。而在高的 pH 值条件下，溶液中的 $OH^-$ 会与 $Ag^+$ 形成沉淀，致使可交换的 $Ag^+$ 减少，或产生的沉淀堵塞层孔，影响 $Ag^+$ 的交换率。因此，适宜的 pH 值为 6～8。

③ 温度的影响。控制 $AgNO_3$ 溶液的浓度为 0.3mol/L，反应体系酸度 pH 约为 6，反应时间为 2h，改变反应温度，累托石对 $Ag^+$ 的吸附量随着反应温度的升高而增大，到 40℃时达到最大值。之后，变化较小。因此反应温度宜选用 40℃。

④ 反应时间的影响。控制 $AgNO_3$ 溶液的浓度为 0.3mol/L，反应温度为 40℃，反应体系 pH 值约为 6，改变反应时间，在反应前 10min，离子交换的速度很快。之后，随着反应时间的延长，累托石对 $Ag^+$ 的吸附和交换缓慢增加，到 50min 时达到最大值。

⑤ 抗菌能力。以不同浓度条件下得到的抗菌累托石为例的载银累托石的抗菌性能的测试结果表明，载银累托石中含银量越高，抗菌效果越好。载银量达 5%以上的抗菌累托石无论是对大肠杆菌还是霉菌都有明显的抑制效果。

抗菌累托石中 $Ag^+$ 的稳定性取 10g 抗菌累托石，置于 1000 ml 蒸馏水中，放置 2 个月后，水中未检出 $Ag^+$，证明抗菌累托石中 $Ag^+$ 与累托石的结合是非常稳定的。

## 15.7 利用黏土矿物制抗菌剂中的几个问题

以上所介绍的无机抗菌剂所用的海泡石、蒙脱石等黏土矿物载体通常都是利用天然产物研制开发。天然产物在矿物学特征、孔道结构、纯度、白度和离子交换能力上与人工合成矿物有所不同。通过进一步研究天然黏土矿物与抗菌金属元素之间离子交换反应的化学动力学，银、铜、锌等抗菌金属元素与这些天然黏土矿物进行离子交换反应过程中，矿物的结构、所含杂质元素等因素对抗菌性能的影响，以及在使用过程中的迁移扩散规律等问题，可以筛选出适宜天然黏土矿物作为抗菌载体，促进抗菌制品在我国的推广应用，

拓展矿物学研究的新领域。在开发优良的无机黏土矿物抗菌剂时，应考虑以下几个方面的问题。

① 广谱抗菌性。这是指抗菌剂应对尽可能多的有害微生物种类具有抗菌性能。对各种细菌抗菌谱的研究，可以通过测试抗菌剂对各种细菌的最小发育阻止浓度和最小杀菌浓度等来确定。

② 安全性。指抗菌剂对人、生物和环境具有良好的相容性。具体的指标是急性经口毒性（$LD_{50}$），它是指生物达到50%死亡率时摄入物质中试剂的浓度。常用单位是mg/kg。

③ 耐久性。指抗菌剂载体对抗菌性金属离子和其他抗菌试剂的吸持能力及安定性、缓释性。目的是使抗菌性能持续长久。它与抗菌金属离子的离子交换容量（饱和吸附量）、交换脱离速度、在抗菌载体中的存在位置等有关。

④ 耐热性。无机抗菌剂的一个非常重要的应用领域是塑料。塑料制品在成型的过程中需要加热到200～300℃，这就要求抗菌剂有一定的耐热性。对于黏土矿物载体来说，由于其分解温度一般均大于500℃，故不存在耐热性问题，但对于黏土矿物载体中的有机抗菌试剂来讲，由于其分解温度比金属离子低得多，故需要特别加以注意。

⑤ 加工性能。为了使抗菌剂使用方便，要求抗菌剂在添加到抗菌材料中时，具有良好的分散性、与抗菌材料有良好的结合性能。这与抗菌剂的一般特性如真比重、视比重、颗粒形状、粒度、粒度分布、比表面积、折射率、分散性、化学安定性（吸湿性、耐腐蚀性）、含水量、物理稳定性、硬度、电学特性（电阻率、氧化还原电位）等有密切关系。

⑥ 抗药性。和人类使用抗生素后会产生抗药性一样，微生物长期生存在有抗菌剂的环境中，也会逐渐产生抵抗能力——抗药性。因此要求所用的抗菌试剂不使微生物迅速产生抗药性，虽然现有的研究表明无机抗菌剂在使用中释放出的$Ag^{+}$、$Cu^{2+}$、$Zn^{2+}$等抗菌金属离子对环境不会产生危害，但是还应该加强使用抗菌剂的环境的监测，研究其在大量长期的使用过程中，是否会对环境中的生态产生影响。如损害土壤中有益微生物的生长环境等。

# 16 噪声控制材料

一切具有质量的弹性媒质受到扰动，都会产生波动。空气是具有密度和体弹性（压缩弹性）的媒质，当受到扰动时产生向四周传播的波动，成为空气中的声波。但是只有频率在 20～20000 Hz 范围内，并具有声强在 $10^{-12}$ W/m$^2$ 以上的声波，才能为我们听觉感受到，这部分声波称可听（或可闻）声波，即平常所称的声音。频率低于 20 Hz 和高于 20000 Hz 的声波，分别称为次声波和超声波。可见声音来源于空气的振动，并与人的听觉有关。凡是人们不需要的声音，即对生活、工作和学习有干扰的声音，统称作噪声。

## 16.1 噪声控制基本知识

### 16.1.1 声音的度量——分贝的概念

弹性媒质质点振动的传播过程，称为波动。当振动能量传播到人耳，引起听觉器官的相应振动，便感受为声音。因此振动是声波的基础。声学中将正比于声功率的两个同类量，例如两个声强或两个声压平方之比（无量纲的数值）等，取以 10 为底的对数，习惯上命名为贝尔（bel），符号为 B。贝尔为一种级的单位，它的 1/10 称为 dB（分贝），所以 dB 也是级的一种单位。

在自然界，声音强度变化的幅值范围很大，轻微的树叶飘动的声功率约 $10^{-9}$ W，大型火箭发动机辐射的声功率约为 $10^{9}$ W，两者互相差 $10^{18}$ 倍。即使在日常生活中，听觉能感受的声强变化范围——从可以听到声音的可闻阈，到感觉刺痛的痛阈的声强也差 $10^{12}$ 倍之多。要对变化如此之大的声音进行量度，用线性标度

来描述是很不方便的。经生理研究表明，人们听觉灵敏度与受声波刺激量之间的关系也不是线性，而是接近对数的关系。因此，利用 dB 作为单位进行量度，既可对范围很大的声强等进行对数压缩，而且也符合人身对声音响应的灵敏度。dB 单位除在声学中广泛应用外，而且电学中也在应用。

### 16.1.2 噪声评价

噪声评价的目的是为了有效地提出适合于人们对噪声反应的主观评价量。由于噪声变化的特性的差异以及人们对噪声主观反应的复杂性，使得对噪声的评价较为复杂。在噪声的客观物理量中，可以精确地计算和测量出噪声的声压、频率、相位、速度等参量，可是对噪声主观评定，例如说声音很响，很烦人，然而究竟烦到什么程度，响到什么程度却因人而异。研究这种主观反应和客观物理量之间的联系所用的方法就是调查人群对不同噪声的反应，然后作统计分析。

从 20 世纪 30 年代第一次提出用 A 计权声级来评价噪声对人的影响开始，关于噪声的评价量现已有了很多，主要涉及以下几方面内容：(a) 噪声源特性的变化（时域、频域、强度）；(b) 噪声源影响的地区类别及范围；(c) 各种介入的非声学量；(d) 被噪声污染的个体的差异性。

#### 16.1.2.1 评价量建立的基础

1. 噪声频率分析和计权声级

① 噪声的频率分析。不同频率的声音对人的影响不同，一般认为中高频噪声（频率大于 1000Hz）比低频噪声对人的影响更大，纯音比同等强度的宽频带噪声更易引起人们的烦恼。为了研究这些不同频率的声音对人的影响，首先必须作噪声的频率分析，得到噪声的频谱图，给出各种不同的频率成分对总能量的贡献大小。

噪声频谱可以分为：连续频谱；不连续线状频谱；混合频谱。

② 噪声的计权。在频谱分析中得到了噪声的能量随频率分布的特征，但这种分析的结果存在两大缺陷：(a) 数据量过于庞大，对一个声音（31.5～8000Hz）的瞬时频谱分析用倍频带有 9 个数

据，而 1/3 倍频带则有 25 个数据；(b) 这种数据和人的主观反应的相关性不好。因而，就必须对不同频率的声音根据人的主观反应作出修正，这种方法就叫计权。

2. 噪声的涨落对人的主观影响

噪声涨落对人影响的差异在日常生活中很易感觉到，如一个稳定的连续噪声和一个同样强度但时间不连续的声音对人的影响是不相同的，脉冲噪声比同样强度的稳态噪声对人的干扰更大，尤其在夜间，这种噪声易使人从梦中惊醒。

噪声涨落声级随时间的变化曲线可以实际测量绘制。但这种测量分布曲线的特征仍不能反映出人的主观反应，而仅是表明噪声的客观变化，所以如果想获得人对各种统计分布特征的反应，必须采取各种各样的主观“测量”(反应调查)。

在对人的主观反应调查中，发现它与噪声的下面几个特征有良好的相关性：(a) 噪声涨落的大小 (数学表达为数据的标准偏差)；(b) 噪声的持续时间。

一般认为，噪声涨落越大，对人的影响也越大，噪声发生于夜间时要比白天令人烦恼，其原因之一是因为夜间的背景噪声比较低。

对噪声的涨落程度和人的主观反应之间的相关性，不同的研究者从不同的观点出发得出了各种不同的结果，目前还难以提出一种既简单又可行的理想的评价量。

3. 噪声出现的时间特征对人的主观影响

噪声出现在不同时间对人的影响有很大差异，一个同等强度的噪声在夜间休息时对人的影响要远大于昼间对人的影响，因此，在对噪声进行评价时必须考虑到它的污染时间，亦即对特定时段的噪声应分别作出评价。一般来讲，就噪声对公众的污染而言，一天的时间分为白天、晚间与夜间。在三个时段里，夜间的评价标准要比白天高，晚间次之；也可由特定的工作环境中各个时段对噪声的要求来确定污染的评价方法，如考虑一年中不同季节、工作日与周末、晴天与风雨天等的差异。

4. 噪声对不同心理和生理特征人群的影响

噪声的评价涉及人的主观反应，而每个人对噪声并不具有相同的反应，这种反应的差异性有时很大，如具有失眠和神经衰弱症的人群对一些普通人认为无足轻重的噪声却表现得难以接受；而同一种声音在人心情不同时其感受也不尽相同，一些人认为优美的音乐，而在另一些人听来却是噪声。要对这种特定生理和心理特征人群得出较为可靠的评价量是比较困难的，一方面是这种心理和生理状况的多样性，使得实际评价工作比较困难；另一方面是实验评价对象的选择也是极其困难的。因而一般的评价量，只是针对正常健康人作出的。

16.1.2.2 评价量分类的方法

评价量的分类有多种方法，如以下几类。

① 从评价量的使用频率上有主、次之分。

② 从评价量的使用范围上，有一般城市公共噪声评价、道路交通噪声评价、航空噪声评价等。

③ 从评价的噪声特征分类，有的重点在噪声频谱，有的在噪声涨落程度，有的在噪声暴露时间等方面。

从涉及噪声本身特征的评价来分类，与噪声频谱直接有关的是：(a) 总声压级；(b) 计权声级（A、B、C、D、E、N）；(c) 响度级；(d) 感觉噪声级；(e) 清晰度指数；(f) 语言干扰级；(g) 噪声评价数（包含 NC 和 PNC 曲线），这 7 个评价量都由噪声的频谱直接或计权后求得。

与噪声涨落程度直接相关的量是：(a) 累计百分数声级；(b) 交通噪声指数；(c) 噪声污染级（它也和能量有关）；(d) 统一噪声指数；(e) 烦恼度指数；(f) 噪声和次数指数；(g) 噪声暴露预报；(h) 等干扰指数；(i) 计权等效连续感觉噪声级；(j) 总噪度载荷。

详细的分类比较复杂，因为这些评价量是相互联系、相互交叉的，有时既可以用于这个方面，有时也可以用于别的方面。舒尔茨（T. J. Schultze）将评价量分为三类：语言可懂度；噪声响度的

评价；噪声能量的评价。

16.1.2.3　常见的评价量

日常最重要的评价量有以下几类。

① 声压级 $L_p$：对声音所有频率成分的声压，均不加修正的级值。它描述声音的客观强度：与C计权声级基本相同。

② A计权声级 $L_{pA}$：有减少低频声的作用，与人耳对中等声级响应的灵敏度相一致，它的应用越来越广泛。

③ 响度N及响度级 $L_N$：有史蒂文斯（S. S. Stevens）和茨维克（E. Zwicker）两种方法，它们对各种频率成分进行复杂的计权，并考虑到各频率成分的互相掩蔽作用，是用来表示声音轻响的程度。

④ 清晰度指数AI：用语言和噪声的信噪比来较精确地测定噪声对语言的干扰程度。

⑤ 语言干扰级SIL：取主要频率范围内3～4个倍频程频带声压级的算术平均值，广泛地用于飞机机舱的噪声评价。

⑥ 等效声级 $L_{Aeq}$：对整个时段取A计权的能量平均，已作为许多国家评价城市环境噪声的基本评价量。

⑦ 感觉噪声级 $L_{PN}$：反映了声音的“噪度”，它经对频率的复杂计权，已广泛地用于航空噪声的评价。

⑧ 噪声污染级 $L_{NP}$：反映噪声的能量和波动性，作为交通噪声和城市公共噪声的评价量。

⑨ 交通噪声指数TNI：反映噪声的涨落程度对人的影响，其中更多地着重声级的波动。

⑩ 累计百分数声级 $L_n$：较为直观地反映出声级在整个时段内的波动、其中 $L_{10}$、$L_{50}$、$L_{90}$ 已被广泛使用。

⑪ 噪声评价数NR或评价曲线NC，PNC：确定噪声倍频带频谱中符合标准曲线（NC，PNC）的程度，它用于评价室内噪声。

⑫ 昼夜等效声级 $L_{dn}$：用于评价一昼夜城市环境噪声的暴露。

⑬ 噪声冲击指数NII：用于和地区噪声影响人口数相关的评价。

⑭ 噪声和次数指数 NNI：这和噪声最大声级及出现的次数有关，一般用于航空噪声。

⑮ 单次事件噪声暴露级 $L_{Ax}$或 $L_{SE}$：这是对一个单次事件噪声影响的评价，是能量的累计值。

### 16.1.3 国际标准化组织建议的城市公共噪声评价标准（1971 年）

国际标准化组织（ISO）1971 年建议采用调查各地区社会反应建立了一个以标准声级为基础，并加以修正量的标准。各不同地区的实际噪声变化声级应包含干扰噪声级和背景噪声级的修正值，此外还提出超过标准值时公众的反应程度。

#### 16.1.3.1 干扰噪声级

干扰噪声级是指如果噪声波动不大，则取其平均值，如果噪声起伏比较复杂，则求出能量、等效声级 $L_{Aeq,T}$。噪声的修正包含了两个方面，即纯青修正、脉冲声修正和持续时间修正。前两者一般认为在噪声具有脉冲性质或含有纯青成分或兼有上述两种性质时其 $L_{Aeq}$和 $L_A$ 应加上 5dB，所测定的噪声级的相对修正值见表 16.1（a）。

#### 16.1.3.2 环境基础声级标准的确定及修正

环境基础声级不能进行直接测量时，应依据不同国家和地区在 35～45dB（A 计权）之间选定一声级作为环境基础声级，不同时间、地区对基础标准的修正见表 16.1（b）。

除了要进行 A 声级的评价外，有时需要进行噪声频率的分析，对于这种情况，可用以前介绍的一组噪声评价曲线（如 NR 曲线）以确定最有影响的噪声频率范围。

#### 16.1.3.3 群众对噪声的反应

在评价噪声时，国际标准化组织的标准中列出了实测的噪声级超出修正后的环境基础声级的公众反应程度，群众对噪声的反应见表 16.1（c）。

通过上面的一些修正，城市住宅区白天、晚上、夜间的噪声标准分别为 45～55dB、40～50dB、35～45dB（A 计权），这个标准大致相当于我国城市区域环境噪声标准中 0～1 类功能区的标准。

目前，国际标准化组织建议的这一标准已日益广泛地成为各国制定城市环境噪声标准的基本出发点。

**表 16.1 居民对噪声反应的评价**[国际标准化组织(ISO)1971 年提出]

(a) 所测定的噪声级的相对修正值

| 影响因素 | 可能条件 | 修正值/dB |
| --- | --- | --- |
| 峰值因素 | 脉冲噪声(如锤击声) | +5 |
| 噪声频谱特性 | 含有可听纯音成分(如悲鸣声) | +5 |
| 噪声持续时间：白天最差情况为连续 8h，晚上或夜间最差情况为 0.5h | 56%～100% | 0 |
| | 18%～56% | −5 |
| | 6%～18% | −10 |
| | 1.8%～6% | −15 |
| | 0.6%～1.8% | −20 |
| | 0.2%～0.6% | −25 |
| | 0.2%以下 | −30 |

(b) 不同时间、地区对基础标准的修正

| 时间 | 修正值/dB | 地区类型 | 修正值/dB |
| --- | --- | --- | --- |
| 白天 | 0 | 农村住宅区、医疗地区、游览地区 | 0 |
| 傍晚 | −5 | 郊区住宅区、道路交通闭塞的地区 | +5 |
| 深夜 | −15～−10 | 城市住宅区 | +10 |
| | | 靠近工厂、企业或交通干线的城市住宅区 | +15 |
| | | 市政区(企业、商店、政府机关集中的地区) | +20 |
| | | 工业区 | +25 |

(c) 群众对噪声的反应

| 噪声评价数的超标量/dB | 群众的反应 |
| --- | --- |
| 0 | 没有不良反应 |
| 5 | 少数不满 |
| 10 | 多数不满 |
| 15 | 有爆发群众反对活动的趋势 |
| 20 | 群众反抗强烈 |

## 16.2 吸声材料和吸声结构

当声波在一定空间（室内或管道内）传播，当入射至材料或结构壁面时，一部分声能被反射，另一部分被吸收（包括透射）。由

于这种吸收特性，使反射声能减少，从而使噪声得以降低。这种具有吸声特性的材料和结构称为吸声材料和吸声结构。

### 16.2.1 吸声材料的性能和分类

由于声波投射到材料表面上，部分声能透入材料孔隙内，使材料的纤维筋络或颗粒等发生振动而产生的摩擦，以及空气的黏滞性和热传导效应使声能转化为热能而耗损。因此要使材料有良好的吸声性能，则要求材料有良好的“透气性”，即材料的孔隙要多而细小且又相互贯通。用“声阻抗”的概念来说，要求材料的声阻抗率尽量接近于空气的“特性阻抗”。另外还有利用摩擦阻尼而吸声的结构。

衡量材料吸声性能的参数为吸声系数。习惯上以125Hz、250Hz、500Hz、1000Hz、2000Hz、4000Hz六个倍频带的吸声系数平均值等于或大于0.2时，才能称作为吸声材料。至于某些硬质而光滑的坚实表面，如坚硬的砖墙、混凝土以及钢板面层、厚玻璃等，其平均吸声系数仅为0.02～0.08，一般不能视作吸声材料。

工程上常以250Hz、500Hz、1000Hz、2000 Hz的吸声系数平均值称为“降噪系数”。

吸声材料按其物理性能和吸声方式可分为多孔吸声材料和共振吸声结构两大类。吸声材料和结构的吸声频率特征为：共振腔和薄板吸声系数在低频有较高峰值，前者的峰值较尖锐，后者则较宽阔；在高频部分多孔材料有较高的吸声系数。

吸声系数与声波入射角有关，吸声系数一般分为正（垂直）入射吸声系数$\alpha_0$与无规入射吸声系数$\alpha$或$\alpha_T$。

### 16.2.2 多孔吸声材料的种类

多孔吸声材料大体上可分成纤维、泡沫和颗粒等三大类。

1. 纤维类材料

纤维类材料包括超细玻璃棉、离心玻璃棉毡、树脂胶合的玻璃棉毡、岩棉、矿渣棉、化纤棉、织品、毛毡等。其中超细玻璃棉（纤维直径一般为0.1～4μm）应用较为广泛，其优点是质轻（密度一般为15～25 kg/m³）、耐热、抗冻、防蛀、耐腐蚀、不燃、隔

热等。经硅油处理过的超细玻璃棉，还具有防水等特点。近年来，用离心法工艺加入黏结剂制成离心玻璃棉毡或板，不仅具有超细玻璃棉的优点，还因外形美观、富有弹性、密度均匀、成型性好、导热系数和吸湿率低等独特优点，还可以用作为吸声隔热装饰材料。

2. 泡沫类材料

泡沫类材料包括氨基甲酸酯、脲醛泡沫塑料、聚氨酯泡沫塑料、海绵乳胶、泡沫橡胶等。材料的特点是质轻、防潮、富有弹性、易于安装、导热系数小。缺点是塑料类材料易老化、耐火性能差，不宜用于明火以及有酸碱等腐蚀性气体的场合。

3. 颗粒类材料

这类材料如膨胀珍珠岩、陶土吸声砖、泡沫水泥、泡沫玻璃等，它们既可制成砌块，也可制成板状。当砌体有足够强度时，砌成墙体后不仅可吸声，而且又是建筑的一部分，使用寿命长，具有防腐蚀、防火、耐高温，不需装饰面层材料，施工方便等优点。适用于某些特殊场合，也适用于大型阻性消声器的消声片。

## 16.3 无机多孔状膨胀蛭石吸声材料

蛭石是一种层状的含水镁铝硅酸盐矿物，外形似云母，多由黑云母（或金云母）经热液蚀变或化学风化等作用次生形成。因其受热失水膨胀时呈挠曲状，形态酷似水蛭，故称蛭石。蛭石高温焙烧，体积能迅速膨胀，但其膨胀机理与膨胀珍珠岩有所不同。蛭石属层状硅酸盐类，当其急剧受热时，层间的自由水将迅速汽化，在蛭石的鳞片层间产生大量蒸汽。急剧增大的蒸汽压力，迫使蛭石沿垂直于解理面的方向产生膨胀。试验表明，900～950℃之间是蛭石膨胀的最佳温度，膨胀倍数最大，且所需时间也短，在35～50s内即可完成膨胀。730℃以下蛭石脱水速度较慢，蒸汽产生的压力不足以使蛭石膨胀；当加热温度大于750℃时，蒸汽压力增大。促使蛭石开始产生膨胀。一般情况下，蛭石在850～1000℃的温度下煅烧，其单矿物颗粒体积能膨胀20倍以上，最高可达30倍。

膨胀蛭石是以蛭石为原料，经烘干、破碎、焙烧（850～1000℃），在短时间内体积急剧增大膨胀（6～20倍）而成的一种金黄色或灰白色的颗粒状物料。由于层间膨胀，膨胀蛭石内形成许多细薄的充满空气的间隔层，因而表观密度和导热系数都很低，使之成为一种良好的绝热、绝冷和吸声材料。膨胀蛭石表观密度一般为80～200kg/m³，导热系数为0.047～0.07W/（m·K）。其熔点为1370～1400℃，有足够的耐火性，可以在1000～1100℃温度下应用。由膨胀蛭石和其他材料制成的耐火混凝土，使用温度可达1450～1500℃。同时其化学性能比较稳定，不易变质腐蚀，不会被虫蛀，也具有一定的机械强度。

作为保温、隔热材料，膨胀蛭石的发现较膨胀珍珠岩还要早，并在世界范围内得到广泛的应用。前苏联拥有世界上最大的蛭石矿物原料基地，并在蛭石分选方法以及国民经济各个领域的应用中独创了新工艺。如在冶金工业中，浇铸钢锭时，利用膨胀蛭石对钢水液面进行保温，可大大改善钢材的性能，使优质钢产量增加；利用蛭石给钢锭收缩头加热，可使钢的废品率减少20%，铸钢总费用减少10%～30%。在建筑业，利用膨胀蛭石制造蛭石隔热制品，用作房屋的防护结构，可大大提高建筑物的热工性能，有效地节约能源。在无防护沟敷设热力管网方面，蛭石被广泛用作生产沥青蛭石隔热管，可使大量预制的钢筋混凝土、钢材、管网的预算费用减少30%。加拿大的钢铁企业把红热的钢锭用松散的膨胀蛭石覆盖，从冶炼厂送到90km以外进行轧钢。在世界蛭石主产地的美国和南非，大量使用膨胀蛭石作为建筑材料，如美国生产的密度为671kg/m³，长914mm、宽457mm、厚76mm的膨胀蛭石钢筋混凝土屋面板；美国得克萨斯州建筑的35层大厦采用膨胀蛭石混凝土和膨胀蛭石石膏灰浆使建筑自重大大减轻，从而降低了结构中的钢材消耗及基础造价，并使建筑物的有效使用面积增大。在南非，膨胀蛭石主要用于生产蛭石灰浆，喷涂在矿坑壁面上，起密封和防火作用。在英国，使用非膨胀的微蛭石颗粒生产蛭石防火板，除具较高密度和强度外，还具有很好的装饰效果。

我国新疆、内蒙古、山东、山西、辽宁、湖北、河南等省及自治区蛭石储量极其丰富，开发蛭石新产品、新技术具有雄厚的资源优势。从20世纪50～60年代我国开始生产和应用膨胀蛭石，70年代达到高峰，至80年代产量开始趋于稳定。目前在我国，膨胀蛭石大部分用于屋面保温及管道保温工程，也用作造船工业方面的隔热、吸声和防火材料。

膨胀蛭石具有表观密度轻、导热系数小、防火、防腐、化学性能稳定、无毒无味等特点，因而是一种优良的保温、隔热、吸声、耐冻蚀建筑材料、工业填料、涂料及耐火材料。在建筑、冶金、化工、轻工、机械、电力、石油、环保及交通运输等部门得到广泛应用。但膨胀蛭石散料及制品的性能，相对于膨胀珍珠岩及其制品而言都要差一些。

由于原料来源丰富，加工工艺简单，价格低廉，故膨胀蛭石及其制品的应用相当普遍。到目前为止，虽然膨胀蛭石的用途十分广泛，涉及的应用领域较多，但其主要用途仍然是作建筑保温、吸声材料。

蛭石的化学成分非常复杂，常因其所遭受的次变质程度不同而异，故其成分往往变化不定。即使同一产地的矿石，成分上也会存在较大差异。我国主要蛭石产地矿石的主要化学成分变化范围是：$SiO_2$ 35.63%～49.10%，多数为38%～42%；$Al_2O_3$ 6.37%～25.49%，多数为10%～18%；MgO 9.35%～24.22%，多数为17%～24%。矿石含水量为3%～11%。

根据国家建材局1989年发布的中华人民共和国专业标准ZBQ25001—88的要求，各级蛭石精矿应符合的各项技术指标见表16.2。

**表16.2 各级蛭石精矿的技术指标要求**

| 指标 | 级别 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 优质 | 1级 | 2级 | 3级 | 4级 | 5级 |
| 膨胀后表观密度/($kg/m^3$) | 56～80 | 72～100 | 88～130 | 110～160 | 130～200 | 160～280 |
| 含杂率/% | <1 | <4 | <5 | <5 | <7 | <7 |
| 混级率/% | <10 | <10 | <10 | <15 | <20 | <20 |

## 16.3.1 膨胀蛭石生产工艺

膨胀蛭石的生产有焙烧法和化学法两种方法。目前我国工业生产多采用焙烧法，加工工艺大致可分为预热、煅烧和冷却三个步骤。其生产工艺过程可包括破碎、筛分、烘干、焙烧和速冷等工序。膨胀蛭石的生产工艺流程见图 16.1。

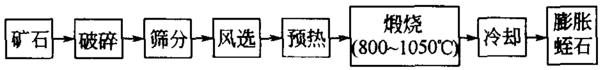



图 16.1 膨胀蛭石的生产工艺流程

在对蛭石原矿进行破碎之前，一般需先进行选矿。选矿的目的是将煅烧时不膨胀或膨胀性很小的矿物以及其他杂质分离出来，常见的包括两部分：(a) 长石、石英、角闪石、霞石以及碳酸盐类矿物；(b) 原生云母以及水化很差的变体云母。蛭石的选矿可分为人工和机械两种方式，以机械选矿为宜。选矿方法包括空气分离、静电分离、泡沫浮选、浮选分离以及振动分离等多种工艺。目前世界上蛭石选矿趋向于采用湿选法。与干法比较，湿选法除能保证获得更多的质量好的产品外，还可以避免粉尘的危害。

为适应烧成工艺的要求，保证膨胀质量，满足不同用途对粒度的需要，要对蛭石原料进行破碎，使其达到所要求的粒级。生产上破碎一般采用小型颚式破碎机或锤式破碎机。

破碎后的蛭石，需按要求的粒度，进行筛分。筛分一般采用振动筛. 也可采用圆筒滚动筛。筛分后上层的筛余需重新破碎，达到所需粒级，最下层通过筛孔的细末应予废弃。

蛭石的含水量对膨胀时间和膨胀温度有较大影响，含水率高会使膨胀过程延长，浪费燃料，膨胀蛭石产品粉化率提高。而蛭石原矿一般都含水分 6%～12%，有时甚至还高，因此在焙烧前须先将蛭石进行干燥。原料的预热或干燥一般在破碎、筛分后进行，以减少热能损失。一般包括自然干燥和热力干燥两道工序，前者是利用日晒或自然风干，通常是按晶体片度分级后，再通过自然干燥使其含水量降到 5%以下；后一工序则是将按晶体片度分级后的蛭石原

料（含水量小于5%）置于干燥室内使用热力烘干。

目前国内使用的煅烧设备主要有立式窑、管窑和回转窑，以立窑为主。焙烧温度一般在850～1000℃。在该温度条件下，蛭石骤然受热（0.5～1 min）失去层间水，使体积膨胀8～15倍，最高可达30倍。

焙烧的工艺过程是，用立窑焙烧蛭石时，原料由提升设备提至喂料口，徐徐喂进窑内，物料自窑上部沿折挡装置曲折平稳减速降落。火焰及高温气流自燃烧室内沿与物料相反方向自下而上沿曲折烟路上升。窑内温度由下往上逐渐降低，物料自上而下，首先接触低温逐渐接触高温而完成膨胀，最后由卸料口排出。

为达到蛭石的理想膨胀，生产过程中必须保证根据原料所确定的煅烧温度的稳定性。窑温控制通过观测安装在窑内高温带上部高温计的温度变化及时调节，窑温的升降主要靠燃烧室燃料的燃烧状况进行调整。以煤为燃料的立窑，在窑体两侧砌有两个对称的燃烧室，正常生产以一个燃烧室为主，另一个作备用辅助或调节窑温时使用。

保持窑温稳定，对膨胀蛭石的质量至关重要。若窑温达不到规定温度，或物料在窑内滞留的时间不够，蛭石不能充分膨胀；窑温超过规定温度或物料在窑内滞留时间过久，蛭石就会发脆，粉末含量增加，膨胀倍数缩小，表观密度增大，膨胀蛭石质量变差，同时也会使煅烧的热利用率降低。

此外，蛭石的膨胀倍数还与其粒度、煅烧温度以及煅烧时间有关。它们之间的关系见表16.3、表16.4和表16.5。

**表16.3　蛭石矿砂粒度与膨胀倍数、表观密度以及粉末含量的关系**

| 粒径/mm | 膨胀前表观密度/(kg/m³) | 膨胀后表观密度/(kg/m³) | 膨胀倍数 | 粉末含量/% |
|---|---|---|---|---|
| 1.2～5 | 1280 | 150 | 6 | 1.9 |
| 5～10 | 1120 | 120 | 7.6 | 1.7 |
| 10～20 | 1110 | 110 | 7.5 | 1.6 |

注：1. 煅烧温度950℃。

2. 煅烧时间45s。

**表 16.4 蛭石煅烧温度与膨胀倍数、表观密度以及粉末含量的关系**

| 煅烧温度/℃ | 膨胀后表观密度/(kg/m³) | 膨胀倍数 | 粉末含量/% | 煅烧温度/℃ | 膨胀后表观密度/(kg/m³) | 膨胀倍数 | 粉末含量/% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 200 | 480 | 2.4 | 0.23 | 700 | 230 | 5 | 1.1 |
| 300 | 350 | 3.1 | 0.43 | 800 | 220 | 6.2 | 1.2 |
| 400 | 300 | 3.4 | 0.44 | 900 | 125 | 6.5 | 1.6 |
| 500 | 300 | 3.5 | 0.56 | 950 | 120 | 7.5 | 1.8 |
| 600 | 275 | 4 | 0.88 | 1000 | 136 | 7.2 | 2.1 |

**表 16.5 蛭石煅烧时间与膨胀倍数、表观密度以及粉末含量的关系**

| 煅烧时间/s | 膨胀倍数 | 粉末含量/% | 煅烧时间/s | 膨胀倍数 | 粉末含量/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 5.5 | 0.7 | 50 | 6 | 1.7 |
| 25 | 5.7 | 1.50 | 60 | 6 | 1.6 |
| 35 | 6.2 | 1.4 | 80 | 6.6 | 2.2 |
| 45 | 6.8 | 1.37 | | | |

一般情况下，蛭石矿砂的粒度增大、厚度减小，其膨胀倍数提高（表 16.3）。在一定温度范围内，其膨胀倍数随煅烧温度的提高而增大，但当煅烧温度超过 950℃时，膨胀倍数反而降低（表 16.4）。但在实际生产中，为使蛭石膨胀充分一般要加热到 1000℃。试验表明，蛭石最适宜的煅烧时间为 45s，同时煅烧时间与粉末含量成正比（表 16.5）。

为保证膨胀蛭石的最终强度，使其不脆化，煅烧后应立即进行冷却。冷却方式以自然冷却为主，冷却速度视原料性质而定。

回转窑在国内应用尚少，其结构和外形均与烘干机相同。用回转窑生产膨胀蛭石时，物料在倾斜的转动窑体内，或沿滚筒内壁移动，或时而呈现悬空状态。在该状态下，物料接触热气流受热煅烧膨胀，同时向前移动。根据膨胀特性，回转窑直径不宜过大，一般在 800～1000mm，长度为 3～6m；热气流与物料移动方向采取逆流式，物料开始得到预热，最后在达到最高温度时膨胀排出。该类窑炉的优点是产量较高。

除焙烧法外，国外还发展了蛭石的化学膨胀法及新的物理膨胀

法，其产品包括超细晶片状膨胀产品，可用于无机耐火涂料、水基凝胶、光导纤维涂覆层等。

化学膨胀法是利用蛭石层间阳离子的可交换性，加入一定的阳离子溶液处理后，增加蛭石的膨胀度，最终通过对流体介质施加一定剪切力进行分层剥片。Imperial 化工 PLC 公司用此法剥分的蛭石可达到单晶片程度。如用卤水中的钠离子与蛭石中的镁离子交换，然后用正丁胺离子再交换钠离子，再引入渗透水，使薄层分离，可获网状蛭石，膨胀倍数为 30 倍。另一种化学法采用柠檬酸阴离子，采用机械剥片法剥分，所获产品宜用于涂料工业。厚度为 4.5μm 的涂层，在 70℃下干燥后，抗拉强度可达到 85.63Pa。巴西用 LiCl 溶液在室温下处理后再在 80～85℃下干燥，然后置于水中即可使其显著膨胀。使用双氧水也可实现化学膨胀。

物理法剥片的一个新趋势是对蛭石在热膨胀之前作一系列处理。方法有两种：(a) 向蛭石中加入 0.1%～1%（质量）的植物油，可增加剥分的体积量；(b) 用含一定浓度的 $KNO_3$ 溶液浸泡蛭石 24h，经冲洗、自然干燥后再进行热膨胀，可使最佳膨胀温度下降到 300～350℃。

### 16.3.2 膨胀蛭石制品生产工艺

膨胀蛭石制品的生产工艺和膨胀珍珠岩一样，也是以膨胀蛭石为骨料，再加入相应的黏结剂，经过搅拌、成型、干燥、焙烧或养护，最后得到各种规格的硬质定型制品。膨胀蛭石制品的种类很多，按其所用胶黏剂的性质可以分为无机胶黏剂类、有机胶黏剂类和有机、无机复合胶黏剂类三大类膨胀蛭石制品。按所使用骨料种类划分，又可分为单一骨料膨胀蛭石制品和多种骨料或掺和骨料膨胀蛭石制品两类。各类膨胀蛭石制品的品种、用途见表 16.6。

膨胀蛭石制品产品质量的好坏和性能优劣，常取决于工艺操作、用料配合比、胶结料的选择、膨胀蛭石骨料的粒级分配等因素。

1. 水泥膨胀蛭石制品

**表 16.6　各类膨胀蛭石制品的品种、用途**

| 品种 | | 主要用途 | 特点 |
|---|---|---|---|
| 无机胶黏剂 | 水泥膨胀蛭石制品 | 工业与民用建筑中围护结构及热工设备和各种工业管道的保温、隔热、吸声材料 | 体轻、导热系数小，施工方便、经济耐用 |
| | 水玻璃膨胀蛭石制品 | 工业与民用建筑中围护结构及热工设备、冷藏设备及各种工业管道、高温窑炉的保温、隔热、吸声材料 | 表观密度轻、导热系数小，无毒、无味、不燃、抗菌、施工方便 |
| 有机胶黏剂 | 沥青膨胀蛭石制品 | 冷库工程、冷冻设备、管道及屋面等处 | 轻质、保温、隔热、吸声、憎水、耐腐蚀 |
| 有机、无机胶黏剂 | 石棉膨胀蛭石制品 | 各种保温、隔热、吸声的场合 | 表观密度轻、强度较高 |

水泥膨胀蛭石制品是膨胀蛭石制品中用途较为广泛的一种。它是以膨胀蛭石为主体材料，加入适量的水，搅拌均匀，经压制成型，在一定条件下养护而成的一种制品。一般包括砖、板、管壳及其他异形制品。所用胶结料以硅酸盐水泥（425 号或 525 号）为主，也可以使用矾土水泥及火山灰水泥。对膨胀蛭石轻骨料的质量要求为粒度 5～15mm，表观密度 115～380kg/m$^3$。

除膨胀蛭石外，有时尚需添加适量的陶粒等辅助材料。陶粒粒径一般为 5～20mm。

生产优质水泥膨胀蛭石制品的技术核心在于正确的原材料配比、水灰比以及合理的颗粒级配的确定。恰当的原材料配比是保证制品质量的关键。在一定范围内，制品表观密度与水泥用量成正比，制品的保温、隔热性能随着水泥掺量的增加而降低，而强度随水泥用量的增加而提高。因此，在满足制品所需强度要求的前提下，水泥用量应尽可能减少，以提高制品的保温、隔热、吸声性能。一般情况下，原材料的体积配合比控制在水泥：膨胀蛭石为 1：3～1：10，常用配比为 1：6。

水灰比的选择十分重要和复杂，在确定水灰比时，必须按照水泥和膨胀蛭石的具体情况，经过试验确定。一般情况下，水灰比约为 2，常用水灰比为 2.2。

在确定的配合比和水灰比的条件下，颗粒级配对制品的质量有重大影响。若小颗粒蛭石含量多，由于比表面积加大，用水量就需

加大；若大颗粒含量多，为了填充大的孔隙，水泥用量则需相应增加。故要得到理想的制品，就必须优化膨胀蛭石的颗粒级配。一般情况下，颗粒级配在 0.3～1.2mm，1.2～5mm、5～10mm 范围内进行调整。

上述工艺参数确定之后，即可按照配比先将水泥和膨胀蛭石拌和均匀，然后按水灰比计量加水搅拌，入模加压成型，压缩率一般为 25%～35%。成型后的制品卸模后在温度（25±5)℃，湿度为 60%～70%的环境中养护 20 天。

除膨胀蛭石和水泥的用量、颗粒级配和水泥标号外，水泥膨胀蛭石制品的性能还与制作工艺以及养护条件等因素有关。我国目前常见的水泥膨胀蛭石制品（板、砖、管瓦等）的主要技术性能指标见表 16.7。

**表 16.7　我国常见水泥膨胀蛭石制品的主要技术性能指标**

| 产品 | 表观密度/(kg/m³) | 导热系数/[W/(mK)] | 使用温度/℃ | 抗压强度/MPa | 吸水率[1]/% | 吸湿率[2]/% | 吸声系数 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 天津市保温材料厂 | 430～500 | 0.093～0.140 | <600 | >0.25 | 试件强度不变 | 2.5～6 | 0.06(100)<br>0.08(160)<br>0.10(250)<br>0.18(400)<br>0.30(630)<br>0.45(1000)<br>0.34(1600)<br>0.55(2500)<br>0.52(4000) |
| 成都市弥牟蛭石厂 | 450～550 | 0.058～0.081 | −30～1000 | 0.25～0.5 | 60～90试件强度不变 | 2.5～6 | 0.18(125)<br>0.19(250)<br>0.21(500)<br>0.23(1600) |
| 山东金乡县吉术综合厂 | <480 | 0.07～0.106 | −30～1000 | <0.3 | 60～90试件强度不变 | 2.5～6 | 0.23(100)<br>0.42(250)<br>0.38(400)<br>0.44(500)<br>0.42(630)<br>0.44(800)<br>0.44(1000)<br>0.44(1250)<br>0.46(1600) |

① 24h 吸水率。

② 相对湿度保持 95%，24h 吸湿。

2. 水玻璃膨胀蛭石制品

水玻璃膨胀蛭石制品是以膨胀蛭石为主体材料，以水玻璃为胶黏剂，氟硅酸钠为促凝剂，按一定比例配合，经搅拌、浇注、成型、焙烧而成的一种制品。通常情况下，水玻璃与膨胀蛭石的配比为2∶1，氟硅酸钠为水玻璃用量的13%。水玻璃相对密度以1.27为宜，制品的抗压强度为0.9MPa。当水玻璃相对密度小于1.27时，制品的强度会大幅度下降。膨胀蛭石的粒度及粒级分配对制品的技术性能尤其是吸声性能有较大影响。生产过程中，有时添加适量的陶粒、黏土砖粉、石棉、硅藻土等辅助材料，陶粒的粒度一般要求5～20mm。水玻璃膨胀蛭石制品的生产工艺过程为：按照配比计量，先将水玻璃和氟硅酸钠拌和，然后再把膨胀蛭石加入拌匀、成型。卸模后将制品置于25℃以上的环境中进行养护。养护温度对制品的性能影响较大，在较高温度下，水玻璃和促凝剂能够较快地进行反应，水分排出快，硬化过程缩短，制品强度高；反之，水玻璃和促凝剂反应缓慢，硬化时间延长。当环境湿度大时，养护制品中的水分较难排出，故在条件许可的情况下，最好对水玻璃制品进行热处理，以使结构密实、提高强度。热处理温度一般为450℃。

3. 沥青膨胀蛭石制品

沥青膨胀蛭石制品是以膨胀蛭石和热沥青经拌和浇注成型、压制加工而成的一种制品。原材料质量要求为膨胀蛭石表观密度<120kg/m³，沥青为4号、5号，通常4号、5号沥青的掺入量各占一半。其配方按质量比，沥青胶料占20%～25%，膨胀蛭石占75%～80%。

4. 其他膨胀蛭石制品

目前我国生产的膨胀蛭石制品还有石棉硅藻土水玻璃蛭石制品、矿棉膨胀蛭石制品、膨胀珍珠岩膨胀蛭石制品、云母膨胀蛭石制品、耐火黏土水玻璃蛭石制品、石棉蛭石制品等。

石棉硅藻土水玻璃膨胀蛭石制品是以膨胀蛭石为主，掺适量的石棉、硅藻土，然后与水玻璃胶结料及氟硅酸钠促凝剂混合、搅拌

压制而成。

矿棉膨胀蛭石制品是在矿棉中掺加20%～25%的膨胀蛭石作为主体材料，以淀粉、膨润土或水玻璃为胶结材料，压制成型、烘干而成的一种保温材料。

膨胀珍珠岩膨胀蛭石制品是将膨胀珍珠岩和膨胀蛭石混合在一起，作为主体材料制作的保温绝热吸声制品。

云母膨胀蛭石制品是使用云母工业废料代替部分膨胀蛭石制作的保温绝热吸声材料，它扩大了以膨胀蛭石为基础的制品的原料来源，同时也为云母加工废弃物的利用提供了一条重要途径。

### 16.3.3 膨胀蛭石及其制品的技术性能

膨胀蛭石产品的质量标准执行国家行业标准JC441—91。根据粒径分布，膨胀蛭石可分为1～5号五个类别。按堆积密度划分，可包括≤100kg/m³（优等品）、≤200kg/m³（一等品）和≤300kg/m³（二等品）三个品级。膨胀蛭石的主要性能见表16.8。

**表16.8 膨胀蛭石的主要性能**

| 性能 | 指标 | 性能 | | 指标 |
|---|---|---|---|---|
| 表观密度/(kg/m³) | 80～200 | 吸水率①/% | 质量吸水率 | 246 |
| 导热系数/[W/(m·K)] | 0.047～0.07 | | 体积吸水率 | 37.6 |
| 耐火度/℃ | 1300～1350 | 抗冻性 | | −20℃时15次冻融，粒度不变 |
| 最高使用温度/℃ | 1000 | 抗菌性 | | 良好 |
| 安全使用温度/℃ | 900 | 吸声性③ | | 0.53～0.63 |
| 吸湿率②/% | ≤2 | 耐腐蚀性 | | 耐碱 |

① 表观密度80kg/m³，浸水15min。
② 相对湿度100%，24h。
③ 声音频率512Hz。

膨胀蛭石因其颗粒呈细薄的叠层结构，层间充满空气，故其表观密度轻，导热系数也低。其耐火度高，安全使用温度一般为900℃。吸湿率低，24h吸湿率一般在2%以下。干燥状态下具有很好的抗冻性，并且化学性能稳定。但膨胀蛭石的吸水性很大，并因此会引起许多不良后果，如强度下降、绝热性能降低等。其吸水性

与表观密度成反相关关系，表观密度越小吸水率越大。此外，膨胀蛭石的耐酸性差，故不宜用于有酸性侵蚀处，其介电性能也较差。

作为轻质保温绝热吸声材料，膨胀蛭石及其制品被广泛应用于建筑、冶金、电力、石油和交通运输等各个领域。主要用于工业与民用建筑、热工设备以及各种管道的保温、绝热、隔音，也用于冷藏设施的保冷，以及礼堂、影剧院、广播室、电话室等建筑物的吸声。

与膨胀珍珠岩相同，它除与水泥、水玻璃以及合成树脂、沥青等胶结材料制成各种制品外，也可以作为散料用作保温绝热填充材料、浇筑水泥蛭石保温层、配制膨胀蛭石灰浆以及配制膨胀蛭石混凝土、制作膨胀蛭石复合材料等。

使用膨胀蛭石散料作隔热保温吸声层，要求所铺设隔热保温层的结构表面干燥、洁净、无裂缝、无空洞等。膨胀蛭石在使用前必须过筛，含水率超过设计要求时，应采取晾干或烘干措施。松散铺设时，应分层铺设，并适当压实，压实程度由设计表观密度通过试验确定，且应尽量使膨胀蛭石的层理平面与热流垂直。平面隔热保温层，每层虚铺厚度不宜大于150mm；立面隔热保温层，每层虚铺厚度不宜大于300mm，压实后不得直接在隔热层上走动或堆放重物。当用于平屋面上作保温隔热层时，可按设计要求厚度每隔800～1000mm预埋木龙骨，或砌半砖矮隔断，以解决松散蛭石料的滑动问题。由于膨胀蛭石吸水率较高，故当松填于夹壁、楼板、平顶、屋面、地坪等处时，应考虑加设防潮层，以保证其导热及吸声性能。下雨刮大风时，一般不宜施工。

膨胀蛭石散料一般采用袋装。产品应按不同品种规格在室内存储，并应保持环境干燥。堆垛不宜过高，以防底部的粒料被压碎。为防止堆压损失，颗粒最大的优质品最好用料架存放。垛位上忌放重物或上人。在堆放和运输时，应注意防水防潮。

# 17 纳米介孔复合光催化材料

## 17.1 引言

在环境治理过程中，经常会碰到一些难以降解的有机污染物，它直接影响到环境治理的效果，甚至使治理过程无法进行。近年来，高级氧化工艺，特别是光催化氧化工艺在处理难降解有机污染物方面的独特优势已引起人们的普遍关注。高效光催化剂的研究一直是国内外研究热点之一，研究发现，半导体光催化剂的光催化活性随着颗粒粒径的减小而增大，尤其当半导体颗粒的粒径小于10nm时，量子尺寸效应明显，光致电子与光致空穴的分离效率提高，高活性氧化基团——羟基的生成几率增大，从而大大提高反应速率。科研人员从该理论中得到启示，并以研制这种量子尺寸的半导体颗粒为重大课题，以解决当今环境治理中难降解有机污染物治理的难题。科研人员在解决上述难题的同时，又考虑到另一个问题，即量子尺寸的半导体颗粒的粒径太小，故难以从悬浮态中将它分离，以致在使用后无法将它回收，从而造成浪费，使环保治理的成本大大提高，且难以被推广应用。因此需要得到一种既能起到高效催化降解有机污染物的作用，又能在催化反应后被快速、方便地分离回收的光催化剂。

层状化合物或层状黏土，由于它们独特的层柱及微孔结构，在催化领域引起人们的关注，人们设想从分子及原子水平上设计催化剂、调控催化性能的观点出发，在层状黏土层间嵌入半导体纳米颗粒可能显示出很高的光催化性能。

纳米介孔材料（nano-mesoporous material）和纳米介孔复合体是近年来纳米材料科学领域引人注目的研究对象，由于这种材料的高孔隙率（孔洞尺寸为2～50nm）和高比表面积，因而在吸附、过滤和催化等方面有重要的应用前景。另一方面，如果将不同种类的纳米粒子组装到介孔固体的孔洞中，可以出现奇特的光、电、磁等物理、化学特性。这种特性既不同于介孔固体的基体材料，也不同于被组装的纳米粒子，可能会有新的物性出现，从这个意义上说，介孔复合体为新材料的合成提供了一个新的途径。1991年在葡萄牙里斯本召开的国际多孔材料会议上，把多孔材料划分为三个部分：(a) 微孔材料（孔径尺寸小于2nm）；(b) 介孔材料（2～50nm）；(c) 大孔材料（50nm～1μm）。显然介孔材料属于纳米材料领域的范畴。介孔材料是在传统的分子筛基础上发展起来的，传统分子筛属于微孔材料，孔径小于2nm，由于其孔径太小，只能用来分离小于2nm的分子，因而较大的分子难以参与其中的选择过程，纳米尺度的$TiO_2$也很难组装到微孔中，从而大大限制了其应用范围。因此迫切需要介孔尺度的分子筛（即介孔材料）。这也是过去20年间材料化学的一个重要研究领域。近年来人们采用新的制备手段，将孔径扩大到介孔范围，并可在较大范围内人为调控其孔径大小，其中心思想就是采用“模板机制”（template mechanism），利用表面活性剂形成胶束作为模板，再进行干燥和焙烧而形成介孔材料。

而介孔复合体就是将纳米尺度的金属或非金属超微粒（或分子）用物理或化学的方法放入介孔材料的各个孔（或笼）内复合而成的固体，它是纳米颗粒和介孔材料二者的联合体。因此，介孔复合体将兼有纳米颗粒和介孔材料的某些独特性能。但由于纳米颗粒/介孔材料孔壁间的界面耦合作用将会改变颗粒的特性，并且由于介孔材料中的孔是互相连通并与环境接触，从而必然对环境条件（不同气相、液相等）十分敏感，所以介孔复合体既不同于纳米材料，也不同于介孔固体，这种新型材料具有纳米颗粒、介孔材料所不具备的，更是对应的体相材料所不具备的一系列特殊性能。介孔

复合体是近年来凝聚态物理和材料科学领域刚刚兴起的一个新的学科前沿。介孔复合体与纳米复合材料截然不同。前者的颗粒与基体间的界面面积要小得多，颗粒的大部分表面原子仍可与环境相互接触；同时颗粒高度分散，彼此互不接触，随温度的升高颗粒长大相对不明显，表现出较高的热稳定性。后者则不然，随温度升高，颗粒长大明显，并且往往有相当数量的颗粒间相互接触。由于结构和形态的不同，势必引起一系列性能上的差异。由于介孔复合体对环境条件十分敏感，因而将介孔材料与纳米光催化剂复合形成新型纳米介孔复合光催化剂，可极大地提高其光催化效率。

光催化反应可以分为吸附和化学反应两个步骤，只有有机物被吸附到催化剂的表面才能被光催化降解，因此有机物分子在催化剂粒子表面的吸附性能与其光催化降解速率有密切的关系。光催化剂表面吸附污染物的能力是影响光催化降解率的一个重要因素，将光催化剂附着在有效的吸附剂上，可以在催化剂表面聚集更多的污染物，提高界面电荷的传递速率，降低空穴和电子的复合率，从而提高光催化降解的效率。蒙脱石、沸石等是一类天然的铝硅酸盐矿物，具有很大的表面积和良好的吸附性。蒙脱石的硅酸盐层间域中存在中和层间负电荷的 $Ca^{2+}$ 、$Mg^{2+}$ 等离子。这些阳离子可以与钛离子及掺杂离子（$Fe^{3+}$ 、$Ni^{2+}$ 、$Sn^{4+}$ 、$Zr^{4+}$ 等）进行交换，经过一定处理的 $TiO_2$ 及掺杂离子氧化物像柱子一样嵌在蒙脱土结构层间，连接并撑开两个邻近的硅酸盐层形成介孔柱撑材料。$TiO_2$ 与蒙脱石、沸石的复合一方面可以实现 $TiO_2$ 的固载，另一方面利用蒙脱石、沸石良好的吸附性也能增加催化剂与有机污染物的接触以达到增大光降解速率的目的，并为我国丰富的蒙脱石、沸石资源的利用提供一条新的途径。

## 17.2 纳米 $TiO_2$ 介孔柱撑蒙脱石光催化材料

$TiO_2$ 柱撑黏土是将纳米 $TiO_2$ 插层至蒙脱石矿物层间得到的一种纳米介孔复合材料。这种材料由于其具有较高的比表面积和较好

的热稳定性、表面活性，可作为吸附剂、催化剂和催化剂载体而引起人们极大关注。煅烧是柱撑黏土制备过程中的一个重要工序，经过煅烧，柱撑黏土层间插入的聚合羟基钛阳离子失水转化为稳定的氧化物柱体。煅烧温度、保温时间对柱撑黏土的比表面积、孔结构特征、层间氧化物的晶相及大小影响较大。以钛酸丁酯水解产物为柱化剂制得含钛柱撑蒙脱石，在 400～700℃下煅烧可制得纳米 $TiO_2$ 介孔柱撑蒙脱石光催化材料。

纳米 $TiO_2$ 介孔柱撑蒙脱石的制备方法如下。

① 取无水乙醇、钛酸丁酯、浓度为 1mol/L 的硝酸（即 $HNO_3$），它们的摩尔比为(5～18)∶1∶1.6，待用。

② 先将上述已准备好的钛酸丁酯加到无水乙醇中，经充分搅拌使之形成淡黄色的溶液（A）；然后将该溶液（A）滴加到上述的硝酸中，经剧烈搅拌生成透明的溶液；此后再用浓度不高于 1mol/L 的强碱（如氢氧化钠、氢氧化钾等）去调节此溶液的 pH 值，使 pH 值达到 1～2.5，同时充分搅拌，直至生成透明溶液(B)，待用。

③ 取用蒙脱石，其量为钛酸丁酯摩尔数的 5～15 倍，且其计量单位以 g（即克）表示，并用与膨润土同样质量的水充分浸润后，将其加到上述的透明溶液中，且进行不小于 1h 的充分搅拌；再将它进行固液分离、水洗，直至其上清液的 pH 值为6～7，然后又将此混合物在不高于 80℃的温度下进行烘干，烘干后再充分碾细；此后又在 400～700℃的温度下煅烧 2～5h；最后，待其冷却后再一次碾成粉末，即为纳米 $TiO_2$ 介孔柱撑蒙脱石光催化材料。

### 17.2.1 纳米 $TiO_2$ 介孔柱撑蒙脱石的光催化性能

孙振世等（2003 年）研究 $TiO_2$/蒙脱石纳米复合光催化剂降解偶氮染料性能。其反应在圆柱状套管光化反应器内进行，外套管内为冷却水，内套管内中心设有两支 6W（$E_{max}=365nm$）紫外灯，内外套中间放置反应液，反应器内溶液温度为（293±1）K 左右。光照前反应器中的 450ml 140mg/L 的偶氮染料 GTL 与 1.35g 光催

化剂在避光条件下搅拌 12h，此时的反应液浓度作为反应的初始浓度。通过鼓入空气与电磁搅拌来维持溶液的搅拌状态和其中 $O_2$ 的浓度。鼓入空气的流量控制为 200ml/min。通过滤膜（孔径 0.22μm）过滤，滤液采用紫外分光光度计在 490.5nm 下测定吸光度，经标准曲线换算成为相应浓度。

### 17.2.2 光催化降解过程中 GTL 的 UV-Vis 谱图变化

UV 光照与 $TiO_2$ 膨润土纳米复合物同时存在条件下，GTL 光催化降解过程中的 UV-Vis 扫描图谱见图 17.1。偶氮染料的颜色主要由偶氮键及其相关的发色基团与辅色基团决定。随着光照时间的延长，GTL 的特征峰 490.5nm 强度逐渐减弱，最后它的特征峰可彻底消失，但溶液中仍存在一些芳香族中间产物，例如在小于 320nm 区域仍有较强吸收峰的存在，这些中间产物的降解却需要较长的时间。还可以注意到，在染料的降解过程中，并没有其他新吸收峰出现，说明 GTL 的降解是由于发色基团的破坏所致，并不是简单的漂白或变色，即不是由于光谱的蓝移所致。

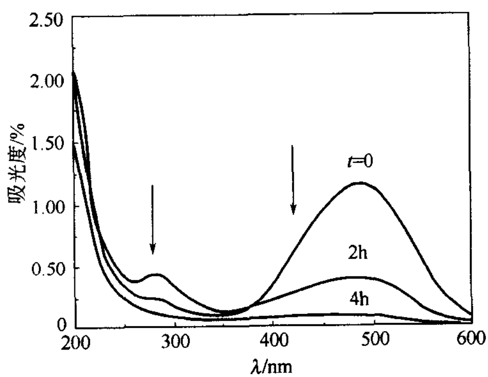



图 17.1 GTL 光催化降解过程中的 UV-Vis 扫描图谱

另外，对照实验发现，无光照条件下达到吸附平衡后 4h 检测不出 GTL 的浓度发生变化。仅有光照无催化剂时，溶液中 GTL

的降解率低于5%；当光照与膨润土同时存在条件下，GTL的降解率也低于5%，这意味着蒙脱石不具有光催化性能，因此在UV光照与$TiO_2$/蒙脱石纳米复合物同时存在条件下，GTL的脱色反应主要是光催化降解反应。

### 17.2.3 初始pH值的影响

溶液初始pH值对GTL光催化降解的影响见图17.2所示。在pH值为2～10范围内，GTL的降解效率随着pH值的增大而升高，即在碱性条件下更有利于GTL的光催化降解。在pH值为2～10范围内，GTL在光催化剂上的吸附量随pH值变化情况见图17.3。对比图17.2和图17.3，可以发现溶液初始pH值对GTL在光催化剂上吸附能力的影响与其对GTL光催化降解的影响变化规律十分相似。光催化剂对于GTL的吸附能力与光催化降解能力的一致性，说明了有机物在复合催化剂体系上的吸附行为与其光催化降解动力学密切相关。溶液初始pH值对光催化降解动力学的影响较为复杂。一般认为由于光致空穴和电子的复合在ns～ps的时间内就可以发生，所以只有在有关的电子受体或电子供体预先吸附在催化剂表面时，界面电荷的传递和被俘获才具有竞争性。Matthews也认为，有机物在光催化剂表面的界面吸附是其高效降解的一个先决条件。

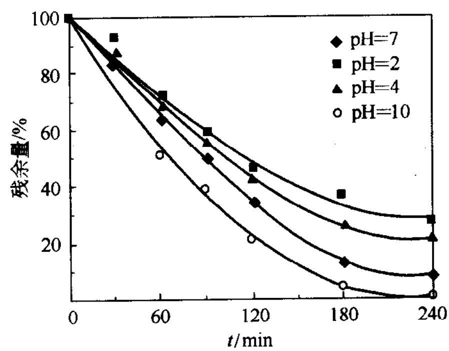



图17.2 溶液初始pH值对GTL光催化降解的影响

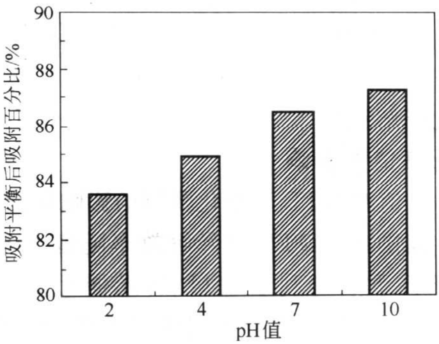



图 17.3　溶液初始 pH 值对吸附能力的影响

蒙脱石的层间域一般含有 $Ca^{2+}$ 和 $Na^{+}$ 等无机阳离子，为了补偿电荷平衡，硅酸盐小片状体应具有负电荷。在制备 $TiO_2$ 蒙脱石纳米复合物时，带正电的二氧化钛溶胶微粒与 $Ca^{2+}$ 和 $Na^{+}$ 等无机阳离子发生交换，然后进一步脱水生成 $TiO_2$。由于 $TiO_2$ 是电中性，因此它的表面上必然吸附质子以维持电中性。由此可见，在 $TiO_2$ 蒙脱石纳米复合物光催化剂的表面上必然也存在加强的酸碱平衡。Mishra 和 Parida 研究发现 Cr 氧化物柱撑蒙脱石与蒙脱石相比其总酸度与强酸性位点均有了明显提高，Salerno 等通过测定 $NH_3$ 在柱撑黏土上的吸附，也发现 Al 氧化物柱撑可明显提高母体黏土的酸度。

因此可以认为 $TiO_2$ 蒙脱石纳米复合物的吸附能力与染料的分子结构和光催化剂表面的电荷情况密切相关。阳离子染料 GTL 溶于水后，由于其特殊的分子结构，GTL 在催化剂表面的吸附能力受到溶液的 pH 值条件和复合催化剂表面酸度的影响。在较强碱性条件下，$TiO_2$ 蒙脱石纳米复合物表面带负电易于吸附溶液中的有机阳离子；而在酸性条件下，光催化剂的表面负电性减弱，对于溶液中的有机阳离子吸附能力也有相应的减弱。GTL 在复合催化剂体系上的吸附能力的增加，从而导致了与 · OH 接触的几率的增加。

## 17.3 凹凸棒石负载纳米 $TiO_2$ 的光催化性能

凹凸棒石是一种含水镁铝碳酸盐黏土矿物，它的理想结构式为 $(CH_2)_4(Mg、Al、Fe)_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot mH_2O$，其晶体结构为硅酸盐的双链结构（角闪石类）和层状结构（云母类）的过渡类型。由于晶体结构中存在晶体孔道，内表面积较大，因而具有很强的物理吸附性能。凹凸棒石吸附有机污染物后，填充于其晶体孔道和晶体层间，由于晶体孔道容量大，因而在印染废水、油脂等有机物的净化处理方面具有较大的应用潜力。将纳米二氧化钛组装进入凹凸棒石的孔道中，制成纳米复合介孔材料，可大大提高纳米二氧化钛的光催化性能。

胡春等（2001 年）利用凹凸棒负载二氧化钛对偶氮染料和纺织废水光催化脱污，取得了很好的结果。其光反应器是一开口的方形陶瓷盘，光照面积 30cm×20cm，盘壁高 4cm。有潜水泵循环反应溶液，管路体积一般 50ml，对反应影响可忽略。通常反应总体积 1000ml，初始浓度 $10\times10^{-6}$。二氧化钛/凹凸棒投加量 120g，在一定时间间隔内取样分析测试。

### 17.3.1 太阳光光降解

在太阳光照的凹凸棒负载的二氧化钛固定床反应器中，染料溶液起始浓度 $5\times10^{-6}$，反应体积 600ml，经 2h 左右的反应，所选染料脱色率达到 90%左右。在另一实验中，所处理的毛纺织废水 COD 为 44g/L，反应体积为 1000ml，这种废水经 1h 的光催化处理，残留色完全去除；反应 4h，COD 和 TOC 分别去除 69%、63%。在上述实验中，日平均光强为 $21.23W/m^2$。

### 17.3.2 甲基橙降解动力学

一些研究已经证明有机污染物在氧化钛的悬浆体系和固定床体系中，反应模式符合 Langmuir Hinshelwood（LH）方程：

$$\frac{1}{r_0}=\frac{1}{kK}\times\frac{1}{C_0}+\frac{1}{k} \tag{1}$$

式中，$k$ 是反应速率常数；$K$ 为表观吸附平衡常数；$r_0$ 为 0 级反应速率；$C_0$ 为起始浓度；甲基橙的光催化降解符合此动力学模型，由不同起始反应速率的倒数与起始浓度的倒数的线性相关性求得 $k=1.2866mg/(L\cdot min)$，$K=0.0838L/mg$。对于该固定床光反应器，表观量子产率可以表示为：

$$\phi_{\lambda_1-\lambda_2}=\frac{M_1}{M_2} \tag{2}$$

式中，$M_1$ 为已降解的有机物摩尔数，指已降解的甲基橙的摩尔数；$M_2$ 为反应器接受的辐射爱因斯坦数，由太阳光辐照强度决定。$\lambda_1$ 是 300nm，$\lambda_2$ 是 400nm，在这个太阳光辐照范围内研究自制固化催化剂对染料的光降解。由式（2）计算甲基橙在 23.2W/$m^2$、9.59W/$m^2$ 太阳光强下，光催化脱色的量子产率分别为 2.01%、0.83%。光照强度对该催化剂的催化效率影响很大。

## 17.4 纳米 $TiO_2$/黏土矿物反应途径

钛柱撑黏土矿物（Ti-PILCs）是以钛柱化剂与黏土矿物离子交换反应制备而成。钛柱化剂的制备方法主要有两种。一是水解法，利用 $TiCl_4$ 在盐酸中部分水解来制备聚合羟基钛离子，以 Sterte 等和 Yamanaka 等的文献为代表；二是溶胶-凝胶法，以钛醇盐为前驱物。水解法的成本较低，且工艺简单，但对耐腐材质要求很高，技术难度较大，对后面生成的交联蒙脱石中的 $TiO_2$ 粒子粒度的控制较难。溶胶-凝胶法的成本相对较高，但工艺较完善，$TiO_2$ 胶体纯度高，且粒子的粒度易于控制。

利用多元素聚合金属阳离子制备柱撑黏土矿物的目的是为了获得性能更加卓越的介孔材料，研究的焦点是提高孔径和催化性能等。目前含钛柱撑黏土矿物介孔材料的研究主要有 Si-Ti-PILCs、Cu-Ti-PILCs、Acid-Ti-PILCs、Fe-Ti-PILCs、V-Ti-PILCs、Mn-Ti-PILCs、Zr-Ti-PILCs、稀土（REE）-Ti-PILCs 等系列。

### 17.4.1 硅-钛-柱撑黏土矿物（Si-Ti-PILCs）

Si-Ti-PILCs 的制备有两种方法。一是利用正硅酸乙酯（TEOS）和钛酸丁酯的乙醇溶液与盐酸反应制备硅钛柱化剂；二是采用“掺加第二元素”的方法，先使第一阳离子产生正电荷，并使之可以被黏土中可交换的阳离子交换。后者利用 TEOS 水解制备 Si-Ti-PILCs 较复杂，且过程不稳定，生成的 $SiO_2$ 颗粒表面带负电荷，引入少量的 $Ti^{4+}$ 使之转变为带正电荷，这样有利于黏土矿物的进一步柱撑，此方法的反应过程较易控制。

### 17.4.2 酸化-钛-柱撑蒙脱石（Acid-Ti-PILCs）

经酸化的钛柱撑蒙脱石具有低晶面间距、特殊的比表面积、强B酸的性质。该类材料的制备有三种。一是先在钛柱化剂中加入硫酸等进行柱化剂预酸化，然后柱化黏土矿物，该方法的目的是延缓二氧化钛的锐钛矿晶型向金红石晶型的转变，提高材料的热稳定性能；二是对初始蒙脱石进行预酸处理，生成活性白土，再与聚合羟基钛离子柱撑作用形成柱撑-酸化-黏土矿物；三是热处理前对 Ti-PILCs 进行酸化处理，进一步提高材料的比表面积性能。Del Castillo 等研究表明，聚合羟基钛离子和黏土中离子交换的竞争，以及阳离子大小及柱化剂部分溶解的控制是提高比表面积的最主要因素。

### 17.4.3 铜-钛-柱撑蒙脱石（Cu-Ti-PILCs）

主要有 $Cu^{2+}$ 滴定 Ti-PILCs（Cu-Ti-PILCs）和 $Cu^{2+}$ 交换 Ti-PILCs (Cu-Ti-PILCs)两种，$Cu^{2+}$ 滴定 Ti-PILCs (Cu/Ti-PILCs)是采用初始润湿渗透法将 $Cu(NO_3)_2$ 滴定至 Ti-PILCs。$Cu^{2+}$ 交换 Ti-PILCs (Cu-Ti-PILCs)则是将 Ti-PILCs 滴加到 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中进行离子交换。后者比前者具有更好的催化还原性能。

### 17.4.4 铁-钛-柱撑蒙脱石（Fe-Ti-PILCs）

铁-钛-柱撑蒙脱石（Fe-Ti-PILCs）与铜钛柱撑蒙脱石的制备相似。Long 和 Yang 用 $NH_3$ 和 NaOH 对 Fe-Ti-PILCs 催化剂进行碱处理。其结果：酸和碱处理对 Fe-Ti-PILCs 孔结构影响不大，而酸处理有利于提高催化活性，碱处理则降低。有报道（$Fe_2O_3$、

$Cr_2O_3$) -$TiO_2$-PILCs 和 Fe-Ti-PILCs 催化剂比商用的 $V_2O_5$ + $WO_3$/ $TiO_2$ 催化剂的活性高很多。

### 17.4.5 钒-钛-柱撑蒙脱石（V-Ti-PILCs）

作为商用的 $V_2O_5/TiO_2$ 催化剂，掺加 $WO_3$ 和 $MoO_3$ 作为促进剂，具有很高的还原催化 SCR 活性，对有毒物质有很好的抵抗性，如碱性氧化物和含砷氧化物等，但成本很高。已报道的钒-钛-柱撑蒙脱石性能优越，且价格低廉，可替代 $V_2O_5/TiO_2$ 催化剂。制备方法大致有三种。一是 Ti 插层黏土矿物中注入 $VOSO_4$ 溶液，交换制取 $V_x$-（Ti-PILCs）；二是用 Ti 柱撑黏土矿物替代前面的 Ti 插层蒙脱石；三是将 $VOSO_4$ 掺入钛柱化剂溶液中，控制 [Ti] / [V] 值，制取（$V_x$-Ti）-PILCs，称为“共柱化法”。共柱化法制备的材料其催化活性较前者差。

# 18 黏土矿物材料在环境修复中的应用前景展望

矿物材料是根据天然矿物的物理和化学性质，经过选矿、加工、修饰或改性，研制出的不同用途的新材料。其内涵体现在：矿物材料是源自天然黏土矿物，而不是经化学合成制备；是直接利用矿物本身作为一个整体具有的物理和化学性质而不是仅仅利用其中的有用元素；是对矿物经过超细粉碎、表面改性、优化等加工处理后得到的产品，而这种产品是否仍归于矿物材料主要取决于加工后产品的主要成分及利用性质。传统矿物材料按其用途不同分为以下几类：主要利用体积降低产品成本的体积矿物材料；主要利用矿物光、声、电、磁、热等功能性质的功能矿物材料和主要利用矿物力学性质的结构矿物材料。目前正成为研究热点的新型黏土矿物材料有纳米黏土矿物材料、微孔黏土矿物材料和黏土矿物环境材料。与传统材料概念相比，显然环境材料强调了材料及技术本身要具备环境协调性。环境材料符合人与自然和谐发展的要求，是材料科学发展的必然趋势。根据环境材料的概念，其种类有环境相容材料，其中包括纯天然材料、仿生材料、绿色包装材料、生态建材；环境降解材料、环境工程材料，其中包括环境修复材料、环境净化材料、环境替代材料。环境矿物材料是指由矿物及其改性产物组成的与生态环境具有良好协调性或直接具有防治污染和修复环境功能的一类矿物材料，其基本性能包括矿物表面吸附作用、孔道过滤作用、结构调整作用、离子交换作用、化学活性作用、物理效应作用、纳米效应作用及与生物交互作用等。它是环境矿物学的重要研究内容之一，是利用天然（或改性）矿物有效治理固、液、气三类污染物的

环境工程技术。

环境保护是21世纪人类所面临的共同课题，全球性研究、开发环境材料的热潮方兴未艾。本文中所列举的诸多实例足以证明：黏土矿物具有环境修复（如大气、水污染治理等）、环境净化（如杀菌、消毒、分离等）和环境替代（如替代环境负荷大的材料等）等功能。特别是近几年，黏土矿物在环保方面的应用越来越广泛，在污水处理、大气吸附、过滤脱色等方面的应用水平不断提高；在生态建材（如具有保温、隔热、吸音、调光等功能的建材）、杀菌、消毒剂等方面都有新的应用技术和产品。将分布广泛、储量丰富、价格低廉、应用或加工处理工艺相对简单的黏土矿物用于环境保护，具有投资少、处理效果好且无二次污染等优点。随着科学技术的发展，基于超纯、超细和功能化等研究的不断深入，黏土矿物材料在环境修复、环境净化和环境替代等方面必将具有广阔的应用前景。可以预计，黏土矿物材料对环境修复作用的发展方向将体现在下列方向。

## 18.1 黏土矿物对水体污染治理的研究

生活污水、工业污水的排放不当造成了水资源的严重污染。黏土矿物在水污染治理方面，主要用于化工和生活用水过滤、水中重金属离子 $Ni^{2+}$，$Hg^{2+}$，$Cd^{2+}$，$Pb^{2+}$，$Cr^{3+}$，$As^{3+}$ 等的去除、阳离子染色物和有机污染物的吸附，以及废水中的 $NH_3$-N，$H_2PO_4^-$，$HPO_4^{2-}$，$PO_4^{3-}$ 等的清除处理。

### 18.1.1 重金属离子的吸附处理

蒙脱石、海泡石、坡缕石等黏土矿物具有较大的比表面积及离子交换容量，吸附性能好，对废水中重金属离子的吸附处理有着特殊的功效。有关研究表明：蒙脱石原土对重金属离子具有一定的吸附能力；若用蒙脱石吸附絮凝法处理废水中的 $Pb^{2+}$、$Cd^{2+}$ 及 $Cr^{3+}$，可进一步改善去除效果并提高固液分离速度，使低浓度废水中的 $Pb^{2+}$ 等的去除率达93%；国际上，有关学者分别利用三种

不同类型的黏土矿物（多水高岭石、伊利石和绿泥石）进行了它们对砷的吸附、解吸以及氧化降解的实验研究，表明不同类型的黏土矿物对砷的吸附性能有较大的差异，绿泥石和高岭石对砷的吸附能力比其他黏土矿物高出25～35倍。

### 18.1.2 处理水中的有机污染物

天然黏土矿物中存在大量可交换的亲水性无机阳离子，但实际黏土表面通常存在一层薄的水膜，因而不能有效地吸附疏水性有机污染物。采用某种有机阳离子，通过离子交换，把黏土矿物中原先存在的无机阳离子置换出来，使其成为疏水性有机黏土，可增强其去除水中疏水性有机污染物的能力。近年来国内外在这方面开展了大量研究：利用季铵盐等阳离子表面活性剂与钠型蒙脱石作用，经过离子交换将体积较大的有机正离子引入层间形成大孔洞材料——有机蒙脱石，再通过离子交换作用和表面活性剂脂肪链的萃取作用来吸附有害的有机污染物。有机蒙脱石可以对低浓度非离子型或离子型有机污染物进行有效去除。

### 18.1.3 处理水中的离子型化合物

离子型化合物一般在水中的溶解度较高，在土壤中极易迁移并污染地下水。黏土矿物表面上存在大量的Si—OH、Al—OH等基团，通过适当的化学处理可使其质子化或者解离，用于吸附处理水中的阴离子污染物。如HDTMA蒙脱石可有效去除五氯苯酚等阴离子。

## 18.2 大气污染治理

蒙脱石、海泡石、坡缕石及高岭石等，因吸附性强，作为吸附过滤材料广泛应用于大气污染的净化。它们经简单的处理之后，即可用于臭气、毒气及有害气体如$NO_x$、$H_2S$等的吸附过滤。实验证明，在含氨为$100\times10^{-6}$气体中放置40g海泡石，可使氨的浓度降至$18\times10^{-6}$。

## 18.3 放射性污染治理

坡缕石、海泡石、蒙脱石等用作阳离子交换剂净化被放射性污染的水体，过滤清除放射性气体及尘埃，也可用作危险废物的稳定剂，对放射性物质永久性吸附固化，以及机房中静电子（软 X 射线）的吸收等方面。

## 18.4 环境替代材料

石棉曾被作为摩擦、密封、过滤和吸附材料用于化工、冶金、军事等领域。但一个时期以来的研究证明，石棉对身体健康有着相当大的影响。石棉微粉吸入体内，可导致严重的矽肺、肺癌等肺部、胸腔恶疾。而海泡石、坡缕石以其独特的物化性能及长纤维结构特征可作为理想的石棉替代品，被广泛用作摩擦材料、密封材料等，很大程度上缓解了由于大量使用石棉制品对人体健康造成的威胁和损害。利用黏土矿物生产建筑材料用于保温隔热、隔音等。如用黏土烧制的人工轻质骨料，具有质轻、高强、吸水率低等特点，既可减轻建筑物自重，又可提高建筑物强度。以膨润土等为主要原料可生产人工合成沸石，用来代替传统洗涤剂中的三聚磷酸钠，可大大减少洗涤废水中残余磷对环境的污染。此外，蒙脱石、海泡石、坡缕石等现已广泛用于油污废塑料、城市垃圾等处理，阻止无机或有机有害污染物的迁移等。

## 18.5 无机抗菌剂

抗菌剂一般分为有机和无机抗菌剂。有机抗菌剂抗真菌效果较好，但抗细菌效果差；热稳定性低，只能在较低温度下使用（≤300℃），且其分解或挥发物对人体也可能造成危害。再者，由于近年来耐药性极强的病原性细菌的出现，使有机抗菌剂的使用

在很大程度上受到了限制。为了弥补有机抗菌剂的不足，国际上从20世纪80年代开始研制无机抗菌剂。$Ag^{+}$、$Cu^{2+}$、$Zn^{2+}$等的无机盐对微生物具有抗菌作用，这一事实早已为人类所认识。金属离子在使用过程中缓慢溶出，对微生物的细胞膜产生损伤，同时通过电化学反应破坏微生物体内的电子传导系统来杀死细菌。利用无机载体承载具有抗菌作用的金属离子，可以提高其抵抗光、热及共存物质影响的能力，使其在使用过程中缓慢溶出，具有缓释性。无机载体可以是氧化钛、硅胶、碳素材料、沸石和黏土矿物等。黏土矿物因具有独特的物理化学性能，作为理想的载体材料已受到重视。

近年来，黏土矿物用于新型无机抗菌剂的开发研制发展迅速。特别是蒙脱石，因其吸附和离子交换能力强而备受青睐，成为无机抗菌剂的首选载体。蒙脱石为典型的TOT型层状结构，其层间的$Fe^{2+}$、$Fe^{3+}$、$Mg^{2+}$等阳离子易被交换，交换容量可高达100 mmol/100g。尤其是钠基蒙脱石，因$Na^{+}$和$Ag^{+}$在电价及半径上都具备很好的交换条件，可将$Ag^{+}$引入其层间制备抗菌剂。但由于$Ag^{+}$与其结构层的结合较弱，游离性太强，易造成产品变色、抗菌性能下降，持久性差等缺陷。有人尝试利用$Ag^{+}$的有机络合物替代$Ag^{+}$离子，在很大程度上克服了这一不足，即使在高温下有机物分解了，细小颗粒状的金属银沉淀物照样具有抗菌性能。如果利用具抗霉性能的有机剂，同时也可以提高无机抗菌剂的抗真菌性能，一举双得。海泡石、坡缕石的层链状结构和独特的沸石孔道结构，就其物化性能等来讲，同样可作为良好的无机抗菌剂载体，但目前这方面的研究相对较少。无机抗菌剂具有抗菌性强、耐高温、稳定性好等特点，已越来越受到人们的重视。近几年已在皮革制品、建材、薄膜、陶瓷、纸张、食品、医药品、化妆品、文具用品及玩具等领域广泛应用。

## 18.6 节能方面的应用

黏土矿物因其导热系数低，分散性高，以及特有的微孔结构

等，适于研制开发保温涂料等多种保温材料。在目前大力提倡推广“绿色”墙材改革中，节约能耗（既节约生产能耗，又可节约建筑物的使用能耗）是生态建材的一个重要标志，保温材料的开发研究无疑具有重要的“绿色意义”。

## 18.7 对土壤的修复作用

土壤的主要污染物分有机物与无机物两大类。无机物包括重金属和放射性物质，有机物主要是有机农药、有机洗涤剂及工业废水中的酚和苯并芘等。在一定的污染浓度范围内，土壤可以通过稀释、扩散、挥发，氧化还原反应及络合作用、离子交换和吸附作用而实现自净。土壤自净功能是土壤各种组分及结构综合作用的体现，黏土矿物在土壤自净过程中作用重大。黏土矿物是土壤胶体的主体，土壤胶体的自净作用在某种程度上是黏土矿物性质的体现。当有毒物质进入土壤后，土壤胶体首先吸附带相反电荷的离子或络合物，如金属离子或化学农药，使污染物质的活性和扩散性大大减弱。其次黏土矿物层内表面不仅可吸附交换性离子，还可以把一些有毒的阳离子吸持在层间的晶格结构内而成为固定离子，消除了污染物的毒害。土壤的重金属污染中，铅大部分可被土壤固定。蒙脱石、伊利石和高岭石对铅的吸附力比对钙的吸附力大 2～3 倍，高岭石和蒙脱石对铬的吸附作用较强。土壤中的黏土矿物、有机质和土壤胶体可通过物理吸附和化学吸附作用将有机农药固定，使农药的迁移能力和毒性降低。进入土壤的有机农药一般都离解成有机阳离子，被带负电荷的胶体和黏土矿物吸附。黏土矿物的吸附能力依次为蛭石＞蒙脱石＞伊利石＞绿泥石＞高岭石。详细研究黏土矿物与铁锰铝氧化物和氢氧化物矿物等土壤矿物的组成特征，可以揭示它们与土壤中污染物之间具有怎样的吸附与解吸、固定与释放的平衡关系，从而在土壤的组成矿物层次上查明土壤中污染物与具体矿物之间的环境平衡关系，提出建立和保护土壤中污染物与矿物之间环境平衡的机制，提高土壤本身的治污能力。利用土壤中广泛分布

的天然黏土矿物治理土壤重金属污染物，体现了利用天然矿物发挥自净化作用的特色，展示了黏土矿物在环境演变和环境治理过程中的重要作用。

近5年来，我国用于环境保护的总投资已超过4900亿元。这既说明我国政府对环境保护的重视，也表明了环保市场的巨大。相对于黏土矿物在其他领域的应用而言，环保应用还是一个新领域，可以说黏土矿物环保材料的开发利用是非金属矿工业发展的新方向和新经济增长点之一。国家科技部制定的2001～2010年10年可持续发展纲要中，就提出了“开发非金属矿高效利用技术”。环境矿物学和环境矿物材料，已成为环保科技领域发展最快的一部分。面对新形势、新挑战和新发展机会，黏土矿物材料在环保领域的应用开发，建议做好以下几项工作。

① 要强化对黏土矿物环境矿物学和环保材料学的深刻认识，对已开发利用的黏土矿物的环保属性作进一步研究，发展黏土矿物用于环境污染治理与环境修复的新技术，以指导黏土矿物环境材料的开发与应用。

② 黏土矿物品种很多，但成熟地应用于环境修复的还不多，应不断地开发新矿种和新的黏土矿物环保产品，如屏蔽紫外线、抗辐射功能的绢云母；吸收放射线、净化空气的伊利石等。应集中力量在部分矿种、重点领域寻求突破，应有所规划，明确重点和方向，以国家经贸委确定的“十五”重点非金属矿发展技术之一——“非金属矿黏土矿物用于环保领域的产品生产技术与装备”为实施目标。目前国内有不少单位开始着手研究非金属矿在环保领域的应用技术开发。另外，利用改性黏土处理印染污水、工业废水、固体废弃物等方面也取得了较好的进展，有些已得到产业化的应用。

③ 黏土矿物与其他行业联合，共同研究开发黏土矿物在环境修复领域的应用，学科互相交叉，多个领域互动，共同推动黏土矿物环境材料的发展，既要重视基础理论的研究，也要重视实际应用的技术开发以及实际生产应用。黏土矿物既能治理环境污染，又具有恢复、建造环境的功能。所以，我们不仅着重研究黏土矿物的资

源属性，还应加强其环境属性的研究，从两方面着手，既治标又治本，使得社会发展能适应环境而非改造环境。

黏土矿物所具有的良好环境属性日益受到国内外研究人员的重视。对黏土矿物的微形貌、微结构、化学组成、物理性质、成因及其共生组合等方面特征的研究在土壤、河流、湖泊、海洋和大气等环境演变规律的探索中发挥了重要的作用。作为环境演变信息的载体矿物，它所揭示的全球性环境演变特征和演变规律，已被用于重建古气候和恢复大陆古环境。黏土矿物所特有的结构特征和吸附性能，在环境污染的防治中也发挥着重要的作用。相信随着人们对全球环境质量的不断重视和研究手段的改进与研究水平的提高，黏土矿物所能揭示的环境演变信息的数量与质量必将逐渐增多和增强，黏土矿物在环境演变和环境治理中的应用前景将更加广阔。

# 参 考 文 献

1 A. C. 马尔富宁. 矿物的谱学、发光和辐射中心. 蔡秀成等译. 北京：科学出版社，1984

2 H. 范. 奥尔芬著，许冀泉等译. 黏土胶体化学导论，农业出版社，1982

3 R. M. 西尔弗斯坦 等著. 有机化合物光谱鉴定. 姚海文译. 北京：科学出版社，1988，88～125

4 V. C. 法默 编. 矿物的红外光谱. 应育浦等译. 北京：科学出版社，1982

5 曹西华，俞志明. 季铵盐类化合物灭杀赤潮异弯藻的实验研究. 海洋与湖沼，2003，34 (2)：201～207

6 曹西华，俞志明. 有机改性黏土去除有害赤潮藻的研究. 应用生态学报，2003，14 (7)：1169～1172

7 曹西华，俞志明. 有机絮凝剂在赤潮治理中的应用展望. 海洋科学，2001，25 (5)：12～14

8 曹志洪. 科学施肥与我国粮食安全保障. 土壤，1998，2：57～63

9 陈丰等编著. 矿物物理学概论. 科学出版社，1995

10 陈国玺，张月明. 矿物热分析粉晶分析相变图谱手册. 成都：四川科学技术出版社，1989

11 陈武、季寿元编. 矿物学导论. 地质出版社，1985

12 陈允魁. 红外吸收光谱法及其应用. 上海：上海交通大学出版社，1993

13 丁述理，刘钦普，罗忠. 用邯郸膨润土制备 Al/Cr、Al/Fe 柱撑蒙脱石. 河北建筑科技学院学报，2001，18 (4)：58～61

14 杜以波，Evans DG，孙鹏等. 阴离子型层柱材料研究进展. 化学通报，2000，5：20～24

15 范秀英，马瑞霞，曾文等. 木质素拌种对作物生长影响的初步研究. 环境科学，1996，15 (4)：42～45，48

16 冯新，宋波，吴平霄，廖宗文. 柱撑蒙脱石改性磷铵及其增效机理研究. 矿物岩石地球化学通报，2002，21 (4)：238～241

17 高俊文. 缓效肥料的生产技术及发展趋势. 化肥与催化，1991，1：50～65

18 高濂，郑珊，张青红著. 纳米氧化钛光催化材料及应用. 北京：化学工业出版社，2002

19 郭九皋，何宏平，王辅亚等. 高岭石-莫来石反应系列：$^{29}$Si 和$^{27}$Al MAS NMR 研究. 矿物学报，1997，17 (3)：250～259

20 郭九皋等. 天然蒙脱石的 $^{29}$Si、$^{27}$Al 固体高分辨核磁共振谱研究. 科学通报，1995，

40 (5)：437～439

21 韩建成等. 多晶 X 射线衍射结构分析. 上海：华东师范大学出版社，1987

22 何宏平，郭九皋，谢先德. 可膨胀性层状黏土矿物对铜离子吸附机理的模拟研究. 环境科学，2000，21 (4)：47～51

23 何宏平，郭九皋，谢先德等. 蒙脱石中 $Cu^{2+}$ 的吸附态研究，地球化学. 2000，29 (2)：198～201

24 何宏平，郭九皋，王德强等. 仇山酸化钙基膨润土的 $^{27}Al$ 和 $^{29}Si$ 魔角旋转核磁共振谱及脱色率研究. 地球化学，2001，30 (5)：470～476

25 何宏平，郭九皋，朱建喜等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究. 岩石矿物学杂志，2001，20 (4)：573～578

26 何宏平，朱建喜，邓风等. $HDTMA^+$ 柱撑蒙脱石的 $^{13}C$ MAS NMR 谱研究. 矿物岩石地球化学通报，2003，22 (1)：18～22

27 胡春，王怡中. 凹凸棒负载 $TiO_2$ 对偶氮染料和纺织废水光催化脱污. 环境科学学报，2001，21 (1)：123～125

28 胡发社，程海丽，杨飞华等. 坡缕石型载银抗菌剂的研制. 现代化工，2001，21 (6)：35～37

29 胡秀荣，吕光烈，陈林深等. 天然蒙脱石与细菌相互作用机理的研究. 药学学报，2002，37 (9)：718～720

30 贾建业，兰斌明，谢先德等. 硫化物矿物溶解度与溶液 pH 值的关系. 长春科技大学学报，2001，31 (3)：241～246

31 姜继圣，罗玉萍，兰翔编著. 新型建筑绝热、吸声材料. 北京：化学工业出版社，2002

32 雷志芳，杨克武等. 水体颗粒物以及土壤对有机物吸附常数的测定. 环境化学，1994，13 (3)：225～228

33 李红阳，牛树根，王宝德. 矿物材料与环境污染治理——以黏土矿物和沸石为例. 北京地质，2001，13 (4)：8～12

34 李佩玉，袁慰顺，林鸿福等. 对影响蒙脱石层间距诸因素的探索. 中国地质科学院南京地矿所所刊，1986，7 (1)：61～74

35 李庆逵，蒋柏藩，鲁如坤. 中国磷矿的农业利用. 江苏科学技术出版社，1992

36 李全生，俞志明，张波等. 用改性黏土去除赤潮生物的优化条件研究. 海洋与湖沼，1998，29 (3)：313～317

37 李世红，李春江，于涛等. $Cs^+$ 和 $Yb^{3+}$ 在方解石、高岭石、蒙脱石、绿泥石和海绿石上的吸附实验研究. 核化学与放射化学，2002，24 (2)：70～76，83

38 李玉香，钱光人，易发成等. 新型放射性废物固化胶凝材料的研究. 西南工学院学报，1999，14 (2)：25～30

39 李振寰编. 元素性质数据手册. 石家庄：河北人民出版社，1985，11～71

40 李振声，李继云. 值得重视的前沿性研究课题. 国家自然科学基金委员会编，我国生命科学的前沿问题. 上海：上海科技出版社，1994
41 李振忠，张培元主编. 蛭石中国工业矿物和岩石（下册）. 北京：地质出版社，1987
42 廖立兵，范丽珍，栾兆坤. 铝改性蒙脱石除氟材料制备及应用方法. 中华人民共和国国家发明专利，申请号：00103518. 5
43 廖宗文，毛小云，王德汉，吴平霄. 节酸磷肥生产方法，2003，专利号：ZL00117173. 9
44 廖宗文，宋波，毛小云，吴平霄. 高效磷铵生产方法，2002，申请号：02134302. 0
45 廖宗文等，陆景冈主编. 矿物对磷矿粉活化作用的初步研究. 土壤地质（四）. 北京：农业出版社，1996
46 林建明，杨正方，普敏莉等. 膨润土/聚丙烯酸钠盐高吸水性复合材料研究. 矿物学报，2001，21（3）：427～430
47 林松柏，林建明，吴季怀等. 聚丙烯酸/绢云母超吸水性复合材料的合成与性能研究. 矿物学报，2003，23（1）：1～6
48 林松柏，林建明，吴季怀等. 纤维素接枝丙烯酰胺/高岭土高吸水性复合材料研究. 矿物学报，2002，22（4）：299～302
49 刘可星，廖宗文. 平衡施肥概念的发展及其技术开发. 磷肥与复肥，1997，2：64～65
50 刘荣添，李湘祁，汤德平. 含钛蒙脱石多孔材料的研究进展. 矿物学报，2001，21（3）：355～358
51 刘树堂等. 有机膨润土的制备及特性研究. 地质实验室，1994，10（1）：51～53
52 刘王君，秦善. 层状硅酸盐矿物对重金属污染的防治. 岩石矿物学杂志，2001，20（4）：461～466
53 刘阳生，白庆中. 膨润土改性天然黏土防渗材料的研究. 应用基础与工程科学学报，2002，10（2）：143～149
54 楼必君，周杰. 我国研发银型无机抗菌剂的新进展. 中国非金属矿工业导刊，2003，（1）：17～19
55 卢龙，雷良城，林锦富等. 矿物表面特征和表面反应的研究现状及其应用. 桂林工学院学报，2002，22（7）：354～358
56 鲁安怀，卢晓英，任子平等. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究. 地学前缘，2002，7（2）：473～483
57 鲁安怀. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能. 岩石矿物学杂志，2001，20（4）：371～381
58 鲁安怀. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展. 高校地质学报，1999，6（2）：245～251
59 鲁如坤等著. 土壤——植物营养学原理和施肥. 北京：化学工业出版社，1998

60 陆琦，汤中道等. 钛基柱撑累托石矿物材料的研究. 矿物学报，2001，21（1）：27～33

61 毛小云，廖宗文，刘可星，王德汉，吴平霄. 无原料酸高效磷肥生产方法，2003，专利号：ZL00117223. 9

62 毛小云，吴平霄，廖宗文. 几种改性磷肥肥效研究初报. 土壤与环境，1999，8（4）：318～320

63 南京大学地质学系矿物岩石学教研室. 粉晶X射线物相分析. 北京：地质出版社，1980

64 南京农业大学主编. 土壤农化分析. 北京：农业出版社，1986

65 潘兆橹等. 结晶学及矿物学. 北京：地质出版社，1985

66 彭明生、张惠芬主编. 全国工艺矿物学专业委员会成立暨首届成果交流会全国第四届矿物物理矿物材料学术讨论会论文集——矿物物理与矿物材料新工艺. 广州：中山大学出版社，1995

67 彭同江等. 新疆尉犁蛭石矿中金云母-蛭石的间层结构研究. 岩石矿物学杂志，1996，15（3）：250～258

68 彭同江等. 新疆尉犁蛭石矿中金云母-蛭石间层矿物的热分析谱研究. 西南工学院学报，1995，10（4）：16～21

69 彭文世，陈德玉，王冠鑫. 干酪根的红外光谱与X射线衍射. 傅家谟，秦匡宗主编. 干酪根地球化学. 广州：广东科技出版社，1995，137～152

70 彭文世，刘高魁，柯丽琴. 某些磷灰石矿物的红外吸收光谱. 矿物学报，1986，6（1）：26～35

71 彭文世，刘高魁. 矿物红外光谱图集. 北京：科学出版社，1982

72 漆宗能，尚文宇著. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践. 北京：化学工业出版社，2002

73 全国工业矿物原料深加工及综合开发利用学术讨论会论文集. 重庆大学出版社，1993

74 任磊夫编. 黏土矿物与黏土岩. 北京：地质出版社，1992

75 邵宗臣，何群，王维群. 红壤中铝的形态. 土壤学报，1998，35（1）：38～47

76 盛光遥，Boyd，SA. 有机黏土矿物及土壤改性在污染防治和环境修复中的应用[J]. 自然杂志，1997，19（2）：95～104

77 石恒真，陈建国，李敏. 可膨胀层状硅酸盐黏土应用研究进展. 化学通报，1998，5：12～14

78 宋秀贤，俞志明，高咏卉. 一种有效去除赤潮生物的黏土复合体系. 应用生态学报，2003，14（7）：1165～1168

79 宋秀贤，俞志明，孙晓霞. 黏土- MMH体系絮凝赤潮生物的动力学研究. 海洋与湖沼，2000，31（4）：434～439

80 孙胜龙，龙振永，蔡保丰. 非金属矿物修复环境机理研究现状. 地球科学进展，1999，14 (5)：475～481

81 孙维林等. 黏土理化性能，北京：地质出版社，1992

82 孙晓霞，宋秀贤，张波等. 黏土-MMH 体系对赤潮生物的絮凝作用机制研究. 海洋科学，1999，23 (2)：46～49

83 孙晓霞，张波，俞志明. 赤潮防治剂对中国对虾的毒性研究. 海洋环境科学，2000，19 (4)：6～8

84 孙晓霞，张波，俞志明. 无机高分子絮凝剂 PSAS 的制备及其在赤潮防治中的应用. 应用生态学报，2002，13 (11)：146～147

85 孙振世，陈英旭，柯强等. $TiO_2$/膨润土纳米复合光催化剂降解偶氮染料的研究. 环境科学学报，2003，23 (1)：129～133

86 汤艳杰，贾建业，谢先德. 黏土矿物的环境意义. 地学前缘，2002，9 (2)：337～344

87 唐靖炎，王学群，张明. 21 世纪非金属矿物环保材料的发展前景及建议. 非金属矿，2003，26 (3)：1～2

88 陶维屏等. 中国非金属矿床成矿系列. 北京：地质出版社，1994，105～117

89 王长平，李计元，刘秀莲. 载 Ag 海泡石抗菌粉体的研制. 天津城市建设学院学报，2001，7 (4)：237～239

90 王辅亚，张惠芬，冯璜等. 应用撑柱黏土矿物治理赤潮灾害的初步研究. 高校地质学报，2000，6 (2)：366

91 王光火. 表面吸附层对磷矿石磷素释放的影响. 土壤学报，1998，35 (1)：65～69

92 王立本，黄蕴慧，鲁安怀. 国际环境矿物学研究新进展——第 17 届国际矿物学大会环境矿物学研究综述. 岩石矿物学杂志，1999，18 (4)：377～383

93 王林江，吴大清，袁鹏等. 高岭石/甲酰胺插层的 Raman 和 DRIFT 光谱. 高等学校化学学报，2002，23 (10)：1948～1951

94 王林江，吴大清，袁鹏等. 高岭石/甲酰胺插层的魔角旋转核磁共振谱. 科学通报，2001，46 (22)：1910～1914

95 王宁，陶红，李博文. 无机抗菌剂的研究应用现状与矿物材料开发. 矿物岩石地球化学通报，1999，18 (1)：61～65

96 王濮、潘兆橹、翁玲宝等. 系统矿物学，中册，北京：地质出版社，1984

97 王晓蓉，吴顺年，李万山等. 有机黏土矿物对污染环境修复的研究进展. 环境化学，1997，16 (1)：1～14

98 王耀琳. 以色列的水资源及其利用. 中国沙漠，2003，27 (3)：464～470

99 威维尔、L. D. 普拉德著，张德玉译. 黏土矿物化学. 北京：地质出版社，1983

100 魏月琳，吴季怀. 超吸水性复合材料的性能研究. 化工新型材料，2003，31 (3)：22～24

101 闻辂. 矿物红外光谱学. 重庆：重庆大学出版社，1988

102 翁焕新，沈忠悦，陈建裕等. 沿海表层沉积物中重金属的有效结合态. 地质科学，2002，37（2）：243～252

103 吴大清，刁桂仪，彭金莲. 混合矿物体系表面吸附反应动力学研究. 中国科学，2000，25～32

104 吴大清，刁桂仪，袁鹏等. 矿物表面活性及其量度. 矿物学报，2001，21（3）：307～311

105 吴大清，彭金莲，魏俊峰等. 蒙脱石与铅锌溶液界面反应动力学. 矿物学报，2000，20（2）：97～101

106 吴攀，刘丛强，杨元根等. 炼锌废渣中重金属 Pb、Zn 的矿物学特征. 矿物学报，2002，22（1）：39～42

107 吴平霄，毛小云，廖宗文. 几种改性磷肥的 X 射线衍射特征初报. 土壤与环境，1999，8（4）：316～317

108 吴平霄，廖宗文，冯新. 改性尿素的结构变化及其肥效的盆栽试验研究. 岩石矿物学杂志，2003，22（4）：442～444

109 吴平霄，廖宗文，冯新. 一种柱撑蒙脱石控释材料的制备方法及应用，2003，申请号：03126967. 2

110 吴平霄，廖宗文，毛小云. 高表面活性矿物对 $Zn^{2+}$ 的吸附机理及其环境意义. 矿物学报，2001，21（3）：335～340

111 吴平霄，廖宗文，毛小云. 矿物锌肥结构特征及其增效机理研究. 岩石矿物学杂志，2001，20（4）：449～454

112 吴平霄，廖宗文. 改性碳酸氢铵的结构特征及其肥效增效机理研究. 矿物岩石，2003，23（2）：113～116

113 吴平霄，廖宗文. 农药在蒙脱石层间域中的环境化学行为. 环境科学进展，1999，7（3）：70～77

114 吴平霄，廖宗文. 黏土矿物层间域的研究进展. 自然杂志，2000，22（1）

115 吴平霄，叶代启，明彩兵. 柱撑黏土矿物层间域的性质及其环境意义. 矿物岩石地球化学通报，2002，21（4）：228～233

116 吴平霄，张惠芬，郭九皋等. 蒙脱石热处理过程中的微结构变化及 $\mu$-堇青石相的发现. 自然科学进展，2001，11（1）：58～64

117 吴平霄，张惠芬，郭九皋等. 羟基铁铝柱撑蒙脱石 Keggin 结构的稳定性. 矿物学报，1999，19（2）：132～138

118 吴平霄，张惠芬，郭九皋等. 无机-有机柱撑蒙脱石对苯酚的吸附. 地球化学，1999，28（1）：58～69

119 吴平霄，张惠芬，郭九皋等. 柱撑蒙脱石的微结构变化研究. 无机材料学报，1999，14（1）：95～100

120 吴平霄，张惠芬，肖文丁等. 柱撑蒙脱石制备与表征. 矿物学报，1997，17 (2)：200～207

121 吴平霄. HDTMA 改性蛭石的结构特征研究. 地学前缘，2001，8 (2)：321～326

122 吴平霄. 环境污染物在蒙脱石层间域中的环境化学行为. 地学前缘，2001，8 (1)：106

123 吴平霄. 聚羟基铁铝复合柱撑蒙脱石的微结构特征. 硅酸盐学报，2003，31 (10)：1016～1020

124 吴平霄. 污染物与蒙脱石层间域的界面反应及其环境意义. 环境污染治理技术与设备，2003，4 (5)：37～41，65

125 吴平霄. 无机插层蒙脱石功能材料的微结构变化研究. 现代化工，2003，23 (7)：34～36，40

126 吴平霄. 有机插层蛭石对有机污染物苯酚和氯苯的吸附特性研究. 矿物学报，2003，23 (1)：17～22

127 吴平霄. 有机插层蛭石功能材料的制备与表征研究. 功能材料，2003，34 (6)：728～731

128 肖金凯，荣天君. 黏土矿物在催化裂化催化剂中的应用. 高校地质学报，2000，6 (2)：282～286

129 须藤俊男著，严寿鹤等译. 黏土矿物学. 北京：地质出版社，1981

130 许荣旗，曹俊臣. 且干布拉克蛭石的矿物学研究. 矿物学报，1993，13 (1)：38～45

131 许秀成，汤建伟，王光龙. 化学肥料发展方向——低成本、高利用率. 磷肥与复肥，1996，6：1～7

132 杨雅秀，张乃娴等著. 中国黏土矿物. 北京：地质出版社，1994

133 尹平河，赵玲，李坤平等. 缓释铜离子法去除海洋原甲藻赤潮生物的研究. 环境科学，21 (5)：12～16

134 余贵芬，蒋新，吴泓涛等. 镉铅在黏土上的吸附及受腐殖酸的影响. 环境科学，2002，23 (5)：109～112

135 余海霞，张泽强，谢恒星. 载银型抗菌累托石的制备及其性能. 武汉化工学院学报，2003，25 (1)：46～48

136 俞志明，曹西华. "九五"期间中国沿海有害赤潮灾害状况及其防治对策. 安全与环境学报，2002，2 (6)：15～17

137 俞志明，DV Subba Rao. 黏土矿物对尖刺拟菱形藻多列型生长和藻毒素产生的影响. 海洋与湖沼，1998，29 (1)：47～52

138 俞志明，马锡年，谢阳. 黏土矿物对海水中主要营养盐的吸附研究. 海洋与湖沼，1995，26 (2)：208～214

139 俞志明，宋秀贤，张波. 黏土表面改性及对赤潮生物絮凝作用研究. 科学通报，

1999，44（3）：308～311

140 俞志明，邹景忠，马锡年等．黏土矿物去除赤潮生物的动力学研究．海洋与湖沼，1995，26（1）：1～6

141 俞志明，邹景忠，马锡年．一种提高黏土矿物去除赤潮生物能力的新方法．海洋与湖沼，1994，25（2）：226～232

142 袁鹏，何宏平．银系无机抗菌剂的研究进展．化工矿物与加工，2002，31（10）：5～9

143 袁鹏，杨丹，何宏平．安吉蒙脱石对抗菌金属离子的吸附容量研究．化工矿物与加工，2003，32（8）：11～14

144 曾荣树．国内外环境矿物学发展述评．矿物岩石地球化学通报，2002，21（4）：286～288

145 张呵，周显毅．造纸工业蒸煮废液的综合利用与污染防治技术．北京：中国轻工业出版社，1992

146 张惠芬等．硅藻土的矿物组合和电子顺磁共振研究．矿物学报，1998，18（2）：138～144

147 张惠芬等编．全国第三届矿物物理矿物材料学术讨论会论文集——矿物物理矿物材料新研究．地震出版社，1993

148 张盼月，刘春华．木浆造纸黑液活化磷矿矿浆生产普钙的研究．中国环境科学，1997，17（5）：462～464

149 张培元主编．中国工业矿物和岩石下册．北京：地质出版社，1987

150 张文昭，王鹤年，王曼云编著．配位化学及其在地质学中的应用．北京：地质出版社，1987

151 张英武，吴季怀，林建明等．膨润土——聚乙烯醇高吸水性复合树脂的合成及性能研究．集美大学学报（自然科学版），2002，7（3）：204～207

152 章守陶．我国磷肥工业的现状与前景．化肥与催化，1991，2：60～61

153 赵玲，尹平河，李坤平等．掺铜可溶玻璃微粒去除海洋原甲藻赤潮生物的研究．海洋环境科学，2001，20（1）：7～11

154 赵其国．我国现代农业发展中的若干问题．土壤学报，1997，34（1）：1～9

155 赵杏媛，张有瑜．黏土矿物与黏土矿物分析．北京：海洋出版社，1990

156 浙江省地质科学研究所．1981，黏土和黏土矿物译文选辑

157 郑水林编著．非金属矿加工与应用．北京：化学工业出版社，2003

158 郑喜珅，鲁安怀，高翔等．土壤中重金属污染现状与防治方法．土壤与环境，2002，11（1）：79～84

159 周公度．无机化学丛书．第十一卷．无机结构化学．北京：科学出版社，1982

160 周玲棣，郭九皋，刘秉光等．日本菱刈金矿物冰长石结构态．科学通报，2001，46（4）：338～341

161 周锰，林建明，许承晃等. 黏土-有机树脂超吸水复合材料的制备及性能研究. 矿物岩石地球化学通报，1999，18（4）：247～250

162 朱建喜，何宏平，郭九皋等. 柱撑蒙脱石层间有机离子的排布模式及演化. 科学通报，2003，48（3）：302～306

163 朱利中，陈宝梁，罗瑜等. 有机膨润土吸附水中多环芳烃的性能及机理研究. 环境科学学报，2000，20（1）：21～26

164 朱利中，李溢民，张建英等. 有机膨润土吸附水中萘胺、萘酚的性能及其应用. 环境科学学报，1997，17（4）：445～449

165 朱利中，张淳，周立峰等. 有机膨润土吸附苯酚的性能及在水处理中的应用初探. 中国环境科学，1994，14（5）：346～349

166 Abollino O, Aceto M, Malandrino M, et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. Water Research, 2003, 37: 1619～1627

167 Akitt J W, et al. Aluminum- (27) Nuclear magnetics resonance studies of hetero-polyanions containing aluminium as heteroatom. J. C. S. Dalton. 1981. 1615

168 Akitt, J. W., et. al., Aluminum- (27) Nuclear magnetics resonance studies of the hydrolysis Aluminum (Ⅲ). Part 2. Gel-permeation Chromatography. J. C. S. Dalton., 1981. 1606

169 Akitt, J. W., et. al., Aluminum- (27) Nuclear magnetics resonance studies of the hydrolysis Aluminum (Ⅲ). Part 3. Stopped-flow kinetic studies. J. C. S. Dalton., 1981. 1609

170 Akitt, J. W., et. al., Aluminum- (27) Nuclear magnetics resonance studies of the hydrolysis Aluminum (Ⅲ). Part 4. Hydrolysis using sodium carbonate. J. C. S. Dalton., 1981. 1617

171 Akitt, J. W., et. al., Aluminum- (27) Nuclear magnetics resonance studies of the hydrolysis Aluminum (Ⅲ). Part 5. Slow hydrolysis using aluminium metal. J. C. S. Dalton., 1981. 1624

172 Akitt, J. W., et. al., Hydrolysis of the hexa-aquo-aluminum (Ⅲ) inorganic Medica. J. C. S. Dalton., 1981. 1233

173 Aksay I A, Dabbs D M et al. Mullite for structural, electronic, and optical applications. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74 (10): 2343～2357

174 Bahranowski K, Dula R, Labanowska M, et al. ESR study of Cu centers supported on Al-, Ti-, and Zr-pillared montmorillonite clays. Applied Spectroscopy. 1996, 50: 1439～1445

175 Berend I, Cases JM, Francois M, et al. Mechanism of adsorption of water vapor by homoionic monmorillonites: 2. The $Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Rb^+$, and $Cs^+$-exchanged

Forms. Clays and Clay Minerals, 1995, 43: 324～336

176 Berghmans P A, Muir I J, Adams F C. Surface analysis of chrysophosphate materials. Surface and Interface Analysis, 1990, 16: 575～579

177 Binnig G, Quate C F, Gerber Ch. Atomic force microscope. Physical Review Letters, 1986, 56: 930～933

178 Bishop JL, Pieters CM and Edwards JO. Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. Clays and clay minerals, 1994, 42: 702～716

179 Bors J, Gorny A, Dultz S. Iodide caesium and strontium adsorption by organophilic vermiculite [J]. Clay minerals, 1997, 32: 21～28

180 Brigatti M F, Campana G, Medici L, et. al. The influence of layer charge on $Zn^{2+}$ and $Pb^{2+}$ sorption by smectites. Clay Minerals. 1996, 31: 477～483

181 Brindley G W, Zalba P E, and Bethke C M. Hydrobiotite, aregular 1 : 1 interstratifica-tion of biotite and vermiculite layers. American Mineralogist, 1983, 68: 420～425

182 Cheng S and Wang T C,. Pillaring of layered titanates by polyoxo cations of aluminum. Inorg. Chem. 1989, 28, 1283

183 Chesworth W, Van Straaten P, Sadura S. Solubility of apatite in clay and zeolite-bearing system: applications to agriculture. Appl. Clay Sci. 1987, 2: 291～297

184 Chorom M & Rengasam P. Effect of heating on swelling and dispersion of different cationic forms of a smectite. Clays and clay minerals, 1996, 44: 783～790

185 Colin Cooper, Jia-Qian Jiang and Sabeha Ouki. Preliminary evaluation of polymeric Fe- and Al- modified clays as adsorbents for heavy metal removal in water treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, 77: 546～551

186 Schmitt D, Taylor H E, Aiken G R, et al. Influence of Natural Organic Matter on the Adsorption of Metal Ions onto Clay Minerals. Environ. Sci. Technol. , 2002, 36 (13): 2932～2938

187 D'Espinose de la. Caillerie, JB. , and Fripiat, J. J. "Dealumination" and aluminum intercalation of vermiculite. Clays and Clay minerals, 1991, 39: 270～280

188 Drake B, Prater C B, Weisenhorn A L, et al. Imaging crystals, polymers and processes in water with the atomic force microscope. Science, 1989, 243: 1586～1588

189 Drits V A et. al. A simple technique for identification of one-dimensional power Xray diffraction patterns for mixed-layer illite-smectites and other interstratified minerals. Clays and Clay Minerals, 1994, 42: 382～390

190 Dwairi IM. Evaluation of Jordanian zeolite tuff as a controlled slow-release fertilizer for $NH_4^+$. Environmental Geology. 1998, 34 (1): 1～4

191 Eastman MP. Polymerization of benzene and aniline on Cu (Ⅱ) -exchanged hectorite clay

films: a scanning force microscope study. Clay and Clay Mineral, 1996, 44: 769～773

192 Eun Young Lee, Kyung-Suk Cho and Hee Wook Ryu. Microbial refinement of kaolin by iron-reducing bacteria. Applied Clay Science, 2002, 22: 47～ 53

193 Faiza Bergaya a, 1, Gerhard Lagaly. Surface modification of clay minerals. Applied Clay Science, 2001, 19: 1～3

194 Fusi P, Ristori G, Malquori. Montmorillonite-Asulam interactions: 1. Catalytic decomposition of asulm adsorbed on H- and Al-clay. Clay Minerals, 1980, 15: 147～155

195 Giora Rytwo, et. al. Exchange reactions in the Ca-Mg-Na-Montmorillonite system. Clays and clay minerals. Vol. 44. No. 2. 1996, 276～285

196 Gordon A V, Henderson G S, Fawcett J J, et al. Structural relaxation of the chlorite surface by the atomic force microscope. American Mineralogist, 1994, 79: 107～112

197 Gould S A C, Drake B, Prater C B, et al. From atoms to integrated circuit chips, blood cells and bacteria with the atomic force microscope. J. Vac. Sci. Technol., 1990, A8: 369～375

198 Gruner J W. The structures of vermiculites and their collapse by dehydration. American mineralogist, 1934, 19: 557～575

199 Hansma P K, Elings V B, Marti O, et al. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscope: Application to biology and technology. Science, 1988, 242: 209～216

200 Heimann. Bronsted acidification observed during hydrothermal treatment of a calcium montmorillonite. Clays and Clay minerals, 1993, 41: 718～725

201 Hinedi Z R, Johnsten C T, Erickson C, et al. Chemisorption of benzene on Cumontmorillonite as characterized by FTIR and $^{13}C$ MAS NMR. Clay and Clay Mineral, 1993, 41: 87～94

202 Hochella jr., M F and A F. White. Mineral-water interface geochemistry: an overview. Clays and Clay Minerals. 1995, 43: 738～743

203 Hochella M F, Eggleston C M, Elings V B, et al. Atomic structure and morphology of albite {010} surface: An atomic force microscope and electron diffraction study. American Mineralogist, 1990, 75: 723～730

204 Hsu P H. Reaction of OH-Al polymers with smectites and vermiculite. Clays and Clay minerals, 1992, 40: 300～305

205 Huamin Gan, Bailey G W, Yu Y S. Morphology of Lead (Ⅱ) and Chromium (Ⅲ) reaction products on phyllosilicate surfaces as determined by atomic force microscope. Clays and Clay Minerals, 1996, 44 (6): 734～743

206 Inoue K, Satoh C. Electric charge and surface characteristics of hydroxyaluminosilicate-and hydroxyaluminum-vermiculite complexs. Clays and Clay minerals, 1992, 40: 311～318

207 Inoue A. Thermodynamic study of Na-K-Ca exchange reactions in vermiculite. Clays and Clay minerals, 1984, 32: 311～319

208 Jaynes WF & Boyd SA. Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. Clays and clay minerals, 1991, 39: 428～436

209 Joel e. kostka, Jun wu, Kenneth h. nealson et al. The impact of structural Fe (Ⅲ) reduction by bacteria on the surface chemistry of smectite clay minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63 (22): 3705～3713

210 Jung-Ju Lee, Jaeyoung Choi, Jae-Woo Park. Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite. Chemosphere, 2002, 49: 1309～1315

211 Kauppinen JK. et al. Fourier self-deconvolution: a method for resolving intrinsically overlapped bands. Appl. Spectros., 1981, 35: 271～276

212 Kawano M, and Tomita K. Dehydration and rehydration of saponite and vermiculite. Clays and Clay minerals, 1991, 39: 174～183

213 Kithome M, Paul JW, Lavkulich, et al. Kinetics of Ammonium Adsorption and Desorption by the Natural Zeolite Clinoptilolite. Soil Sci. Soc. Am. J., 1998, 62: 622～629

214 Kukkadapu Rk, Boyd SA. Tetramethylphosphonium- and tetramethylammonium-smectites as adsorbents of aromatic and chlorinated hydrocarbons: effect of water on adsorption efficiency. Clays and clay minerals, 1995, 43: 318～323

215 Kuwahara Y, Aoki Y. Disolution process of phlogopite in acid solutions. Clays and Clay minerals, 1995, 43: 39～50

216 Lai TM, Eberl DD. Controlled and renewable release of phosphorus in soils from mixtures of phosphate rock and ammonium-exchanged clinoptilolite. Zeolites 1986, 6: 129～132

217 Liao Zongwen, Fan Xiaolin and Liu Kexing, et al. Column orientation-balance (COB) and technique development for controlled released fertilizer (CRF). In Chemical fertilizer technology and equipment, Chemical industry press, Beijing, 1999: 98～103

218 Lozzi I, Calamai L, Fusi P, et al. Interaction of horseradish peroxidase with montmorillonite homoionic to $Na^+$ and $Ca^{2+}$: effects on enzymatic activity and microbial degradation. Soil Biology & Biochemistry, 2001, 33: 1021～1028

219 Arias M, Barral M T, Mejuto J C. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. Chemosphere, 2002, 48: 1081～1088

220 Martin de Vidales, JL., et al. Interstrafication in Malawi vermiculite: effect of bi-ionic K-Mg solutions. Clays and Clay minerals, 1990, 38: 513～521

221 Martin R T, et al. Report of the clay minerals society nomenclation committee: revised classification of clay materials. Clays and Clay minerals, 1991, 39: 333～335

222 Maurizio Lenarda, Loretta Storaro and Renzo Ganzerla et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of ruthenium containing aluminum pillared bentonites [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 144: 151～158

223 Mellini M. The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and ploytypism. American Mineralogist, 1982, 67: 1442～1445

224 Michot L J, Pinnavaia T J. Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays. Clays and Clay Minerals, 1991, 39 (6): 634～641

225 Morillo E. Interaction of aminotriazole with montmorillonite and mg-vermiculite at pH 4 [J]. Clay minerals, 1997, 32: 307～313

226 Komadel P, et al. Dissolution of hectorite in inorganic acids. Clays and clay minerals. Vol. 44. No. 2. 1996, 228～236

227 Pastor P O, Rodriguez-Castellon E, and Rodriguez Garcia A. Uptake of lanthanides by vermiculite. Clays and Clay minerals, 1988, 36: 68～72

228 Pusino A. et al. Formation of polyethylene glycol on montmorillonite by sterillization with ethylene oxide. Clay and Clay Mineral, 1990, 38: 213～215

229 Pusino A. Liu W, Gessa C. Dimepiperate adsorption and hydrolysis on $Al^{3+}$-, $Fe^{3+}$-, $Ca^{2+}$-, and $Na^{+}$-montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 1993, 41 (3): 335～340

230 Rainer Da Hn, Andre M. Scheidegger, Alain Manceau, et al. Neoformation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite: A kinetics study by powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66 (13): 2335～2347

231 Rao S N and Mathew P K. Effects of exchangeable cations on hydraulic conductivity of a marine clay. Clays and clay minerals, 1995, 43: 433～437

232 Rausell-Colom J A, Saez-aunon J, and Pons C H. Vermiculite gelation: structural and textural evolution. Clay Minerals, 1989, 24: 459～478

233 Ruiz Amil A, Aragon de la Cruz F, Vila E, and Ruiz Conde A. Study of a material from Libby, Montana, containing vermiculite and hydrobiotite : intercalation with aliphatic amines. Clay minerals, 1992, 27: 257～263

234 Rupert J P, Granquist W T, Pinnavaia T J. Catalytic properties of clay minerals. In: Newman A C D ed. Chemistry of Clays and Clay Minerals. London: Longman Scientific & Technical, 1987. 275～336

235 Sanchez-Camazano M, Sanchez-Martin M J. Hydrolysis of azinphosmethyl induced by the surface of smectites. Clays and Clay Minerals, 1991, 39 (6): 609～613

236 Sato T. et al. Effect of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. Clays and clay minerals, 1992, 40: 103～113

237 Schultz J W. On the Raman spectra of water and concentrated aqueous solutions of alkali halides. Ph. D. thesis, Brown University, Department of Chemistry, 1959

238 Sheng G, Xu S, Boyd S A. Mechanism (s) controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant derived and natural organic matter. Environ Sci Technol, 1996, 30: 1553～1557

239 Slade P G, Stone P A., and Radoslovich E W. Interlayer structures of two-layer hydrates of Na-and Ca-vermiculites. Clays and Clay minerals, 1985, 33: 51～61

240 Srinivasan K R, Fogler S H. Use of inorgano-organo clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: Adsorption of benzo (a) pyrene and chlorophenols from aqueous solutions. Clays and Clay Minerals, 1990, 38: 287～293

241 Srinivasan K R, Fogler S H. Use of inorgano-organo clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: Structural aspects. Clays and Clay Minerals, 1990, 38: 277～286

242 Stadler M, Schindler, PW. Modeling of $H^+$ and $Cu^{2+}$ adsorption on calcium-montmorillonite. Clay and Clay Mineral, 1993, 41: 288～296

243 Stevens JJ. et al. FTIR study of competitive water-arene sorption on tetramethylammonium- and trimethylphenylammonium-montmorillonites. Clays and clay minerals, 1996, 44: 88～95

244 Suquet H, and Pezerat H. Parameters influencing layer stacking types in saponite and vermiculite: a review. Clays and Clay minerals, 1987, 35: 353～362

245 Thompson, J. G. $^{29}Si$ and $^{27}Al$ nuclear magnetic resonance spectroscopy of clay minerals. Clay minerals, 1984, 19: 229～236

246 Saha U K, Taniguchi S, and Sakurai K. Simultaneous Adsorption of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxyaluminum- and Hydroxyaluminosilicate-Montmorillonite Complexes. SOIL SCI. SOC. AM. J., 2002, 66: 117～128

247 Verburg, K, Baveye, P. Hysteresis in the binary exchange of cations on 2: 1 clay minerals: a critical review. Clay and Clay Mineral, 1994, 42: 207～220

248 Viani B E, Roth C B, and Low P F. Direct measurement of the relation between swelling pressure and interlayer distance in Li-vermiculite. Clays and Clay minerals, 1985, 33: 244～250

249 Vila E and Ruiz Amil A. Computer program for analysing interstratified structures by Fourier transform methods. Powder Diffraction, 1988, 3: 7～11

250 Wang WZ, Hsu PA. The nature of polynuclear OH-Al complexes in laboratory-hydrolyzed and commercial hydroxyaluminum solutions. Clays and clay minerals, 1994, 42: 356～368

251 Wicks F J, Kjoller K, Henderson G S. Imaging of the hydroxyl surface of lizardite

at atomic resolution with the atomic force microscope. Canadian Mineralogist, 1992, 30: 83~91

252 Wu Pingxiao, Guo Jiugao, Zhang Huifen, and Liao Zongwen. Adsorption of Environmental Pollutants on Pillared Montmorillonite. Pedosphere, 2001, 11 (2): 159~166

253 Wu Pingxiao, Zhang Huifen et. al. Adsorption of phenol on inorganic - organic pillared montmorillonite in polluted water. Environment International, 2001, 26: 401~407

254 Wu Pingxiao, Zhang Huifen, Guo Jiugao et al. Adsorption of phenol on inorganic - organic pillared montmorillonite in polluted water. Environment International, 2001, 26: 401~407

255 X. L. Qiao, Y. M. Luo, P. Christie, et al. Chemical speciation and extractability of Zn, Cu and Cd intwo contrasting biosolids-amended clay soils. Chemosphere, 2003, 50: 823~829

256 Xu S, Boyd SA. Cationic surfactant sorption to a vermiculite subsoil via hydrophobic bonding. Environ. Sci. Tech. , 1995, 29: 312~320

257 Yan L et al. Swelling pressure of montmorillonite layers versus H-O-H bending frequency of interlayer water. Clays and clay minerals, 1996, 44: 749~756

258 Zielke R C, Pinnavaia T J. Modified clays for the adsorption of environmental toxicants: Binding of chlorophenols to pillared, decaminated, and hydroxy interlayered smectites. Clays and Clay Minerals, 1988, 36: 403~408